

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра загальної та прикладної фізики

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему: «ТИПИ МОДЕЛЕЙ ТА ПРИНЦИПИ МОДЕЛЮВАННЯ
ФІЗИЧНИХ ОБ'ЄКТІВ У ФІЗИЦІ ТВЕРДОГО ТІЛА»

Виконав: студент _____ 2 _____ курсу, групи _____ 8.1059
спеціальності _____ 105 прикладна фізика та наноматеріали
освітньої програми _____ прикладна фізика
О. В. Матросенков
(ініціали та прізвище)

Керівник _____ доцент, к.ф.-м.н, Яновський О.С. _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище
та ініціали)

Рецензент _____ професор, д.ф.-м.н Корніч Г. В. _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище
та ініціали)

Запоріжжя – 2020

Презентація

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Яновський О.С к.ф.-м.н. доцент	06.05.2020	01.06.2020
2	Яновський О.С к.ф.-м.н. доцент	14.07.2020	07.09.2020
3	Яновський О.С к.ф.-м.н. доцент	01.10.2020	21.11.2020

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Розробка плану роботи.	13.04.2020	
2.	Збір вихідних даних.	25.04.2020	
3.	Обробка методичних та теоретичних джерел.	06.05.2020	
4.	Розробка першого та другого розділу.	14.07.2020	
5.	Розробка третього розділу.	01.10.2020	
6.	Оформлення і нормоконтроль кваліфікаційної роботи.	23.11.2020	
7.	Захист кваліфікаційної роботи	17.12.2020	

Студент _____
(підпис)

О.В. Матросенков _____
(ініціали та прізвище)

Керівник роботи _____
(підпис)

О.С. Яновський _____
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____
(підпис)

В.І.Меняйло _____
(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра «Типи моделей та принципи моделювання фізичних об'єктів у фізиці твердого тіла»: 77 с., 32 рис., 2 табл., 25 джерел.

АТОМИ, МОЛЕКУЛИ, МОДЕЛІ, МЕТОДИ, КЛАСИФІКАЦІЯ, КЛАСТЕРИ.

Об'єкт дослідження – тверде тіло як об'єкт моделювання .

Мета роботи – всебічний аналіз найбільш розповсюджених і вдалих моделей, які використовуються для опису властивостей атомів, молекул твердих тіл.

Метод дослідження – емпіричний, теоретичний.

Вперше систематизовано і зібрано воедино широкий клас моделей, необмежених якою-небудь вузькою областю фізики. Робота дає змогу зрозуміти який тип моделювання слід використовувати при спробі змодельовати тверде тіло з бажаними властивостями.

Результати роботи рекомендується використовувати для знаходження максимально ефективного способу моделювання об'єктів та процесів у твердих тілах. Також результати можуть бути використані в подальшій науково-дослідній роботі на кафедрі та факультеті.

Проведено оригінальну класифікацію моделей за різними ознаками. Розглянуто класичні та квантово-механічні моделі атомів, молекул, кластерів та твердих тіл, зазначені їхні переваги, недоліки й області застосування.

SUMMARY

Qualification work of the master " Types of Models and Modeling Principles of Physical Objects in Solid State Physics ": 77 pages, 32 figures, 2 tables, 25 references.

ATOMS, MOLECULES, MODELS, METHODS, CLASSIFICATION, CLUSTERS.

The object of study is solids as an object of modeling.

The aim of the work is a comprehensive analysis of the most common and successful models used to describe the properties of atoms, molecules and solids.

Research methods - empirical, theoretical.

For the first time, a wide class of models unrestricted by any narrow field of physics was systematized and brought together. The work makes it possible to understand what type of modeling should be used when trying to model solids with the desired properties.

It is recommended to use the results to find the most effective way to model objects and processes in solids. Also, the results can be used in further research work at the department and faculty.

The original classification of models on various grounds is carried out. Classical and quantum-mechanical models of atoms, molecules, clusters and solids are considered, their advantages, disadvantages and areas of application are indicated.

ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу.....	2
Реферат	4
Summary.....	5
Вступ.....	8
Розділ 1. ПОННЯТЯ І СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛЕЙ.....	10
1.1. Основні властивості моделей.....	11
1.2. Класифікація моделей	12
1.2.1. Класифікація по характеру моделей.....	12
1.2.2. Класифікація по характеру об'єктів	15
1.3. Основні проблеми моделювання фізики твердого тіла	188
Розділ 2. МОДЕЛІ АТОМІВ І МОЛЕКУЛ	Error! Bookmark not defined.
2.1. Перші атомні моделі.....	22
2.2. Модель атома Бора-Зоммерфельда.....	28
2.3. Квантово-механічна модель атома	30
2.4. Методи моделювання молекул	33
2.4.1. Метод валентних зв'язків	33
2.4.2. Метод молекулярних орбіталей	35
Розділ 3. МОДЕЛІ ТВЕРДОГО ТІЛА	41
3.1. Моделі кристалічної структури	41
3.2. Тверде тіло як сукупність осциляторів	44
3.2.1. Модель класичних осциляторів	44
3.2.2. Модель Ейнштейна	47
3.2.3. Модель Дебая.....	52
3.3. Енергетична діаграма – приклад ідеальної знакової моделі	52
3.4. Аналогічна модель ефективної маси електрона	61
3.5 Моделі взаємодії газ-тверде тіло	64
3.5.1 Узагальнена модель взаємодії.....	64

3.5.2 Континуальна і решіткова моделі взаємодії.....	66
Розділ 4. ПЕРШОЧЕРГОВІ МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ	71
4.1. Обґрунтування і застосування молекулярно-динамічного методу.....	71
4.2. Теорія функціональної щільності	73
ВИСНОВКИ	75
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	76

ВСТУП

Рішення багатьох складних наукових задач значно спрощується при моделюванні, тобто заміщенні одних об'єктів іншими, яке забезпечує фіксацію найбільш істотних властивостей і особливостей об'єктів, що заміщаються. Моделювання є могутнім засобом аналізу і синтезу складних об'єктів, процесів і явищ. Вибір модельних представлень часто визначає успіх наукових досліджень, оскільки від цього вибору залежить точність і вірогідність одержуваних висновків, прогнозів і рекомендацій.

Тверде тіло - складна фізико-хімічна система частинок, мабуть найскладніша з усіх агрегатних станів речовини. Воно складається з великого числа підсистем (атомної, іонної, електронної, фононної та ін.), кожна з яких описується своїми специфічними закономірностями. Незаперечним є той факт, що вся фізика твердого тіла (ФТТ) – наука про будову і властивості твердих тіл і явищах, що відбуваються в них – побудована на модельних уявленнях. Пов'язано це з наступною причиною. Будь-яке тверде тіло – сукупність величезного числа атомів, властивості і взаємодія яких між собою і з зовнішніми полями обумовлюють усю розмаїтість властивостей і поведіння твердих тіл. Головна задача теорії твердого тіла – опис і пояснення властивостей твердих тіл виходячи з елементарних властивостей і законів взаємодії часток, які складають його будову, тобто на атомному рівні. Атоми й електрони підкоряються законам квантової механіки, а в силу численності часток у твердому тілі також і статистичним законам. Послідовне проведення цієї програми наштовхується на нездоланні математичні труднощі. Тому з'являється необхідність створювати моделі твердих тіл, що дозволяють абстрагуватися від безлічі деталей і істотно спростити розрахунки.

В літературі з ФТТ причини і процес побудови моделей найчастіше викладаються занадто стисло і поверхово. Найчастіше автори не намагаються донести думку, що модель, як концептуальну конструкцію, можна модифікувати з урахуванням нових результатів, а також, що будь-яке явище можна описати за допомогою різних моделей. В результаті читачі можуть просто завчити моделі як незаперечні факти і сформулювати помилкове розуміння явищ у твердих тілах. Крім того, у літературі з ФТТ, навіть у підручниках, моделі атомів, молекул і найпростіші моделі твердих тіл вважаються відомими і автори на них не зупиняються, що робить цю літературу недоступною для початківців.

Метою роботи є всебічний аналіз найбільш розповсюджених і вдалих моделей, які використовуються для опису властивостей атомів, молекул і твердих тіл. Для досягнення цієї мети ставляться наступні завдання:

- опрацювати літературу з теорії моделювання і фізики твердого тіла;
- систематизувати моделі за наступним ланцюгом: моделі атомів – моделі молекул – моделі кластерів – моделі твердих тіл;
- проаналізувати причини, що приводять до необхідності побудови моделей;
- послідовно розглянути процес побудови моделей на всіх етапах;
- дослідити переваги і недоліки моделей відповідно до поставленої задачі;
- оцінити ефективність метода моделювання поряд з іншими методами науки.

Тематика даної роботи видається досить актуальною, оскільки дозволить зрозуміти суть моделювання, навіщо потрібно моделювання твердих тіл та їх окремих систем і які методи моделювання більш достовірні і актуальні для дослідження твердих тіл.

РОЗДІЛ 1. ПОННЯТЯ І СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛЕЙ

Модель – це такий матеріальний чи уявний об'єкт, який у процесі пізнання (вивчення) заміщає об'єкт-оригінал, зберігаючи деякі важливі для даного дослідження типові його риси [1].

Процес побудови моделі називається моделюванням. Теорія заміщення одних об'єктів (оригіналів) іншими об'єктами (моделями) і дослідження властивостей об'єктів на їхніх моделях називається теорією моделювання [2].

У загальному випадку процес моделювання складається з декількох етапів:

- а) постановка задачі і визначення властивостей оригіналу, що підлягають дослідженню;
- б) констатація складності чи неможливості дослідження оригіналу в натурі;
- в) вибір моделі, що досить добре фіксує істотні властивості оригіналу і легко піддається дослідженню;
- г) дослідження моделі відповідно до поставленої задачі;
- д) перенос результатів дослідження моделі на оригінал;
- є) перевірка цих результатів.

При моделюванні природні об'єкти чи явища, складним образом взаємозалежні між собою, вичленуються з їхнього оточення і замінюються більш простими, але тими, що зберігають цікаві нас властивості. Власне моделювання і полягає в умінні виділити об'єкти і зв'язки між ними, вибрати потрібні властивості об'єкта і знайти його замітник, щоб на підставі пророблених із замітником дослідів можна було б зробити достовірні висновки про поведінку об'єкта, який моделюється.

Результати лабораторного експерименту над моделлю не можуть переноситися в реальні умови безпосередньо. Повинні бути спеціальні обґрунтування для переносу висновків, отриманих у лабораторних умовах, в реальність. Але створюючи яку-небудь нову модель, ці питання треба вирішувати знову [3]. Тому основними задачами теорії моделювання є вибір моделей і перенос результатів дослідження моделей на оригінал, що розв'язуються за допомогою ефективних загальних методів. Останні можуть бути основою частинних спеціальних методів у різних областях науки і техніки.

Матеріальні об'єкти доводиться моделювати з різних причин:

- неможливості провести натурний експеримент із вихідними об'єктами (навіть чи ми коли-небудь зможемо "відсунути" Землю, щоб довідатися, як після цього зміняться орбіти інших планет чи її клімат);
- небезпека роботи з реальними об'єктами (військові, навчаючи солдатів, чи моделюючи їхнє поведіння в майбутніх реальних умовах, воліють використовувати холості патрони);
- різного роду переваги від роботи з моделлю, а не з вихідним об'єктом (швидкість і дешевизна проведення експерименту з моделлю, можливість побачити і вимірити те, що на реальному об'єкті зробити важко).

1.1. Основні властивості моделей

Основними вимогами, що пред'являються к математичним моделям, є вимоги адекватності, універсальності і економічності.

Адекватність. Модель вважається адекватною, якщо відображає задані властивості з прийнятною точністю. Точність визначається як ступінь збігу значень вихідних параметрів моделі і об'єкта. Точність моделі різна в різних умовах функціонування об'єкта. Ці умови характеризують зовнішніми параметрами. У просторі зовнішніх

параметрів виділити область адекватності моделі, де похибка менше заданої гранично допустимої похибки. Визначення області адекватності моделей - складна процедура, що вимагає великих обчислювальних витрат, які швидко ростуть зі збільшенням розмірності простору зовнішніх параметрів. Це завдання за обсягом може значно перевершувати завдання параметричної оптимізації самої моделі, тому для знову проєктованих об'єктів може не вирішуватися.

Універсальність. Визначається в основному числом і складом враховуючих в моделі зовнішніх і вихідних параметрів.

Економічність. Модель характеризується витратами обчислювальних ресурсів для її реалізації витратами машинного часу і пам'яті.

Простота. Модель, при якій бажаний результат досягається за той же час з тією ж точністю при урахуванні меншої кількості факторів при розрахунку, називається простий.

Потенційність. Можливість отримання нових знань про досліджуваний об'єкт за допомогою застосування моделі. Достатня точність результатів рішення задачі, надійність функціонування моделі. Здатність до вдосконалення моделі без її корінної переробки. Простота форм вихідних даних і їх заповнення при видачі завдання на розрахунок. За допомогою розроблюваної моделі вирішується широке коло завдань.[4]

1.2. Класифікація моделей

1.2.1. Класифікація по характеру моделей

При аналізі поведінки об'єкта-оригіналу формується уявний його образ або ідеальна модель, яка називається когнітивною.

Подання когнітивної моделі на природній мові називають змістовною моделлю. Залежно від цілей моделі класифікуються на описові,

пояснювальні і прогностичні [5]. Описової моделлю можна назвати будь-який опис об'єкта. Пояснювальна модель повинна забезпечити пояснення причин знаходження системи в поточному стані. Прогностична модель повинна забезпечувати розуміння поведінки об'єкта в майбутньому. Концептуальною моделлю прийнято називати змістовну модель, при формулюванні якої використовуються поняття і уявлення предметних областей знання, що займаються вивченням об'єкта моделювання. Виділяють три види концептуальних моделей: логіко-семантичні, структурно-функціональні та причинно-наслідкові. Логіко-семантична модель - модель з описом об'єкта в термінах і визначеннях відповідних предметних областей. Структурно-функціональна модель - модель розгляду об'єкта як єдиного цілого, з подальшим вивченням його окремих елементів або підсистем. Причинно-наслідкова модель - модель, що застосовується для пояснення і прогнозування поведінки об'єкта. Формальна модель є представленням концептуальної моделі за допомогою одного або декількох формальних мов. Інформаційна модель - модель, яка містить автоматизовані довідники, реалізовані за допомогою систем управління базами даних. Формальна класифікація моделей ґрунтується на клас класифікації використовуваних математичних засобів [6]. Часто будується в формі дихотомій (поділ на дві частини). наприклад, один з популярних наборів дихотомій:

- лінійні або нелінійні моделі;
- зосереджені або розподілені системи;
- детерміновані або стохастичні;
- статичні або динамічні;
- дискретні або безперервні і т.д.

Кожна побудована модель є лінійною або нелінійною, детермінованою або стохастичною. Природно, що можливі і змішані типи: в одному відношенні зосереджені (за частиною параметрів), в

іншому - розподілені моделі і т.д. Поряд з формальною класифікацією, моделі розрізняються за способом подання об'єкта:

-структурні;

-функціональні.

Структурні моделі представляють об'єкт як систему зі своїм пристроєм і механізмом функціонування.

Функціональні моделі не використовують таких подань і відображають лише зовнішню сприйнятну поведінку (функціонування) об'єкта. В їх граничному вираженні вони називаються також моделями «чорного ящика».

Можливі також комбіновані типи моделей, які іноді називають моделями «сірого ящика». Моделі, які заміщають технологічний об'єкт, залежно від типу способу поділяють на два види: абстрактні, аналогові.

Абстрактні моделі ґрунтуються на можливості опису технічного об'єкта (системи) на мові символів, прийнятому в тій чи іншій галузі науки шляхом відволікання від неіснуючих ознак. Абстрактні моделі можуть бути математичними і не математичними. Процес дослідження технічного об'єкта за допомогою абстрактної моделі включає три етапи: побудова описової моделі процесу, яка повинна відповідати на питання «що відбувається», «чому так відбувається», «за яких умов це можливо», «що може статися при зміні даних параметрів і зовнішніх умов ». Запис інформативної моделі за допомогою певної системи символів; дослідження функціонування створеної абстрактної моделі різними методами аналізу, більшість з яких спирається на математичний аналіз. Аналогові моделі засновані на подібні явищ, що мають різну фізичну природу, але описуваних однаковими математичними рівняннями. подоба математичного опису цих процесів дозволяє експериментально і

теоретично підтверджувати результати, отримані в одній області, не відповідають результатами з іншого.

1.2.2. Класифікація по характеру об'єктів

Всі існуючі моделі можна умовно об'єднати в дві великі групи: матеріальні (предметні) і ідеальні моделі (рис.1.1).

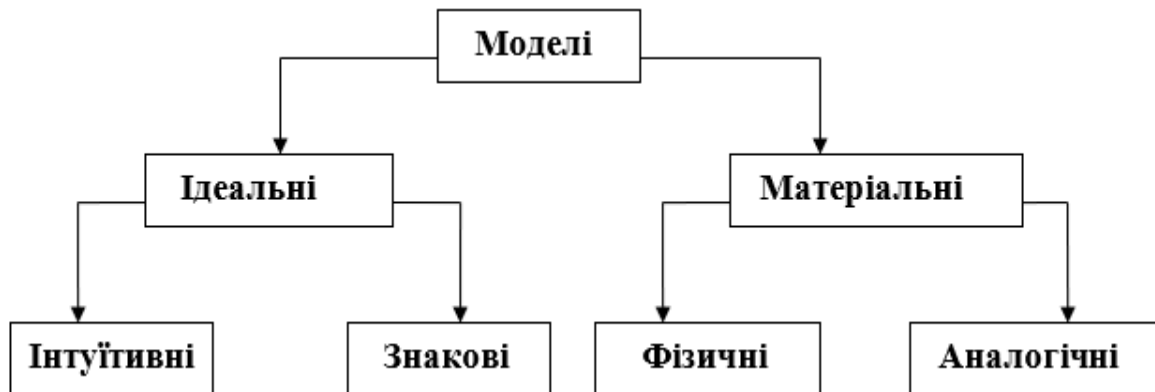


Рисунок 1.1 – Класифікація моделей

До матеріальних відносяться моделі, що відтворюють основні геометричні, фізичні, динамічні і функціональні характеристики досліджуваного об'єкта. Основними різновидами матеріальних моделей є фізичні й аналогічні моделі.

Фізичними прийнято називати моделі, які є збільшеними чи зменшеними копіями реальних об'єктів і які припускають дослідження (як правило, у лабораторних умовах) за допомогою наступного перенесення властивостей досліджуваних процесів і явищ з моделі на об'єкт на основі теорії подоби. Кілька прикладів фізичних моделей: в астрономії – планетарій, у гідротехніці – лотки з водою, що моделюють ріки і водойми, в архітектурі – макети будинків, у літакобудуванні – моделі літальних апаратів тощо.

Аналогічні моделі мають подібність з оригіналом, достатню для переходу до оригіналу на підставі умовиводу за аналогією, тобто на

підставі логічного висновку, що оригінал, можливо, має деяку ознаку, що мається в моделі, тому що інші ознаки оригіналу подібні з ознаками моделі [7]. Наприклад, якщо оригінал маятник, тоді електричний коливальний контур є його аналогічною моделлю.

Звернемо увагу, що в обох типах матеріального моделювання моделі були матеріальним відображенням вихідного об'єкта і були зв'язані з ним своїми геометричними, фізичними й іншими характеристиками, причому процес дослідження був тісно зв'язаний з матеріальним впливом на модель, тобто складався в натурному експерименті з нею. Таким чином, предметне моделювання по своїй природі є експериментальним.

Від матеріальних моделей принципово відрізняються ідеальні моделі, що функціонують за законами логіки у свідомості людини, а не по об'єктивних законах природи. Розрізняють два типи ідеальних моделей: інтуїтивні і знакові.

Інтуїтивні моделі виражають властивості оригіналу за допомогою наочних почуттєвих образів, що мають прообрази серед елементів оригіналу чи об'єктів матеріального світу. Наприклад, частки речовин моделюються у виді пружних куль, що взаємодіють один з одним тільки під час зіткнень (рис.1.2).

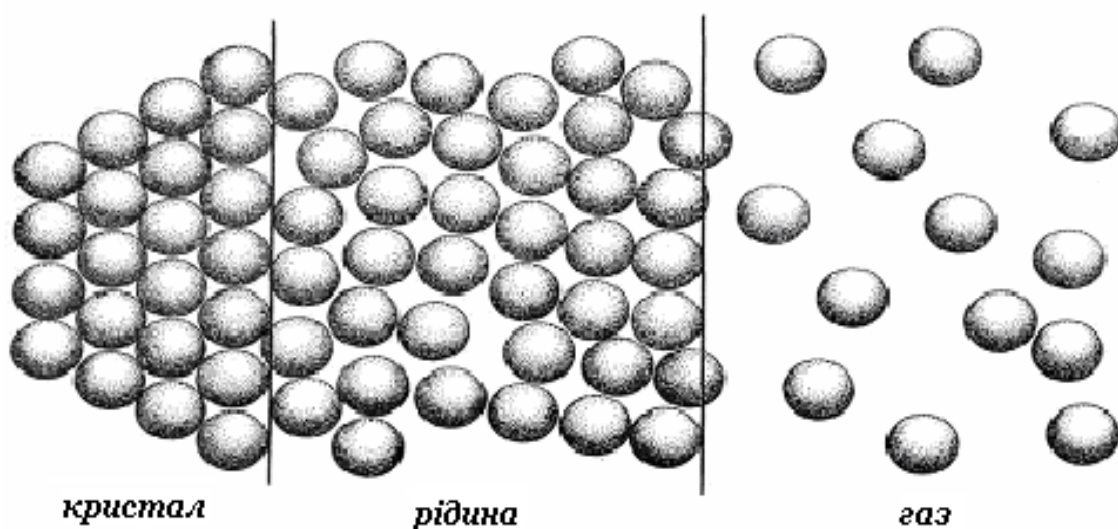


Рисунок 1.2 – Модель розташування часток у речовині[22, с.10]

Знакові моделі виражають властивості оригіналу за допомогою умовних знаків чи символів (математичні вирази і рівняння, фізичні і хімічні формули, схеми, графіки, креслення, графи і т.д.). Найважливішим видом знакового моделювання є математичне моделювання, при якому дослідження об'єкта здійснюється за допомогою моделі, сформульованої мовою математики, і з використанням тих чи інших математичних методів.

Модель може бути статичною, тобто відображати структуру оригіналу, а може бути динамічною, тобто відображати поведінку, функціонування оригіналу.

Єдина класифікація моделей скрутна в силу багатозначності поняття "модель" у науці і техніці. Її можна проводити по різних ознаках: по характеру моделей (тобто по засобах моделювання); по характеру об'єктів, що моделюються; по сферах застосування моделювання (моделювання в техніці, у фізичних науках, у хімії, моделювання психіки тощо) і його рівням ("глибині"). У зв'язку з цим будь-яка класифікація моделей приречена на неповноту, тим більше, що термінологія в цій області спирається не стільки на "строгі" правила, скільки на мовні, наукові і практичні традиції, а ще частіше визначається в рамках конкретного контексту і поза його ніякого стандартного значення не має (типовий приклад – термін "кібернетичне" моделювання) [8]. Тому приведена вище класифікація має орієнтовний характер.

1.3. Основні проблеми моделювання фізики твердого тіла

Відомо, що матеріальні тіла складаються з атомів і молекул. Відома також і будова останніх. Тому моделлю матеріального тіла є сукупність атомів і молекул, взаємодіючих між собою за деяким законами і що рухаються певним чином. Самі атоми і молекули, що входять у матеріальні тіла, можуть бути представлені різними моделями в залежності від обставин і характеру розглянутих явищ. В одних випадках їх можна вважати матеріальними точками, в других – абсолютно твердими матеріальними тілами, в третіх – необхідно прийняти в увагу їхню внутрішню структуру і внутрішній рух [9].

Уявлення про тверде тіло як про систему щільно упакованих молекул, зв'язаних силами взаємного притягання і які знаходяться в постійному тепловому русі, пояснює, чому настільки важко побудувати закінчену кількісну атомістичну теорію твердих тел. Якщо розвивати цю теорію, виходячи з перших принципів, тобто виходячи з корінних властивих часткам абсолютних якостей і основних законів фізики, ми прийдемо до математичних рівнянь, що описують поведження системи дуже великого числа часток, яка є сукупністю атомів твердого тіла. Ці рівняння занадто складні для того, щоб їх можна було розв'язати, і не настільки "прозорі", щоб з їх допомогою можна було "заглянути усередину" твердого тіла. Характерно, що фізика твердого тіла власне кажучи змушена відмовитися від свого первісного ідеалу – виводу точних кількісних законів поведження твердого тіла на основі перших принципів – і ставить перед собою більш скромну мету.

Ця мета складається скоріше в тому, щоб досягти розуміння, а не в тому, щоб дати рецепти для точних розрахунків. Прагнучи до неї, фізик насамперед виділяє для вивчення конкретне явище і робить розумне припущення про те, який вид поведження атомів "несе відповідальність" за нього [10]. Потім фізик будує уявну модель, що враховує це

поводження, зневажаючи всіма тими побічними деталями, що він вважає в даному випадку несуттєвими. Далі він обчислює властивості моделі і порівнює свою відповідь з результатами експериментів на реальних твердих тілах. Якщо отриманий їм результат знаходиться хоча б у грубій згоді з експериментом, фізик приймає модель у якості правильного пояснення явища, точніше кажучи, його спрощеної приблизної копії.

Ясно, що успіх такої спроби залежить від збігу декількох факторів. Роблячи своє "розумне припущення", фізик намагається додати ще одну гіпотезу до тих, що були висловлені до нього іншими вченими (зрозуміло, він повинний бути ознайомлений з їхніми гіпотезами). Його модель повинна узгоджуватися з іншими вдалимими моделями, що використовуються при аналізі інших явищ. Справа в тім, що явища можуть бути різні, але тверде тіло, у якому вони відбуваються, – те саме. При побудові моделі фізик повинний бути досить винахідливий, щоб зробити її піддаванню математичній обробці і одержати чисельний результат для вирішального порівняння з експериментом. Нарешті, він повинний володіти фізичним здоровим глуздом для рішення питання про те, що вважати добре узгодженим з дослідом: для цього в одних випадках розбіжність не повинна перевищувати 10%, тоді як в інших досить збіги з точністю до порядку (множника 10). Вибір ступеня детальності в моделях, що підбираються, залежить від цілей дослідження. Мета моделювання – це те, що слід перш за все чітко визначити при системному підході до моделювання систем. Під системою розуміється цілеспрямована множина взаємозалежних елементів будь-якої природи. Системний підхід дозволяє вирішити проблему побудови складної системи з урахуванням усіх факторів і можливостей, пропорційних їхній значимості, на всіх етапах дослідження системи і побудови моделі. Системний підхід означає, що кожна система є інтегрованим цілим навіть тоді, коли вона складається з окремих роз'єднаних підсистем [2]. Таким чином, в основі системного

підходу лежить розгляд системи як інтегрованого цілого, причому цей розгляд при розробці починається з головного: формулювання мети функціонування.

Процес синтезу моделі M на базі системного підходу умовно представлений на рис.1.3 На основі вихідних даних D , що відомі з аналізу зовнішньої системи, тих обмежень, що накладаються на систему зверху або виходячи з можливостей її реалізації, і на основі мети функціонування формулюються вихідні вимоги B до моделі системи. На базі цих вимог формуються орієнтовно деякі підсистеми Π , елементи E і здійснюється найбільш складний етап синтезу – вибір B складових системи, для чого використовують спеціальні критерії вибору KB .

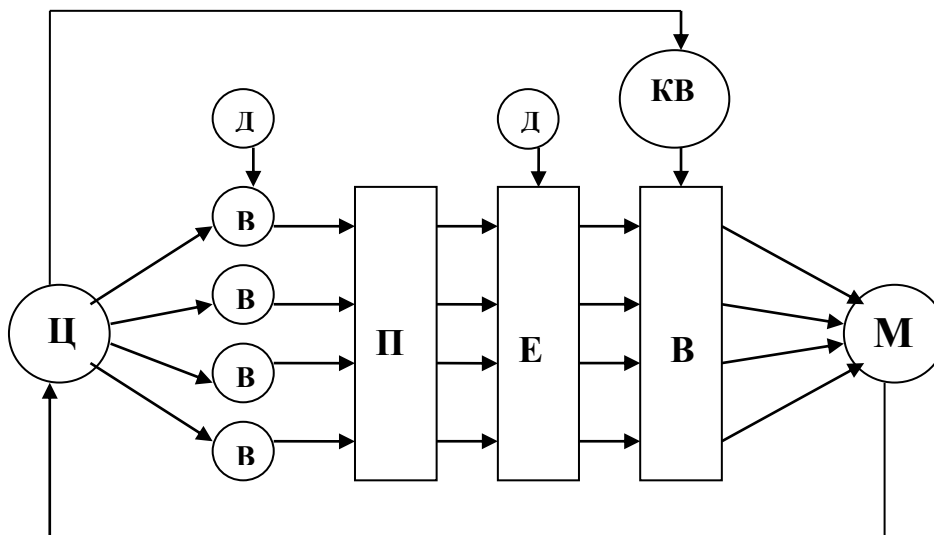


Рисунок 1.3 – Процес синтезу моделі на базі системного підходу[2, с.7]

Для одних і тих же явищ, процесів і об'єктів можна побудувати різні моделі. Різноманіття модельних представлень, що зв'язуються з тими самими об'єктами, відбиває розходження точок зору, інтересів і потреб людей у вивченні цих об'єктів, а значить у рішенні виникаючих у них задач.

Моделі слід будувати з мінімальним числом деталей, які потрібні для опису явищ, які моделюються. Не слід множити число гіпотез понад тих, що необхідно для поясненні фактів [10]. Фізик намагається видалити з моделі ті деталі, що несуттєві для його цілей. Найбільш ранні і найпростіші атомістичні моделі були призначені для пояснення теплоємності. Простота й ефективність висунули ці моделі на особливо важливе місце серед усіх моделей твердого тіла.

РОЗДІЛ 2. МОДЕЛІ АТОМІВ І МОЛЕКУЛ

2.1. Перші атомні моделі

XX сторіччя, саме в цей час послідовно почали з'являтися моделі атомів, послідовно, одна за іншою. Для кожної побудови моделі була визначена одна і та сама трудність, в цілому атом був електрично нейтральною структурою матерії, але не могли зрозуміти природу носія позитивного заряду в атомі: Також іншою проблемою було, те що кількість електронів, яка міститься в атомах елементів періодичної системи; кількість електронів мала лише наближений спосіб оцінки, і можна було лише зробити допущення, кілька тисяч електронів- містять в атомі.[11].

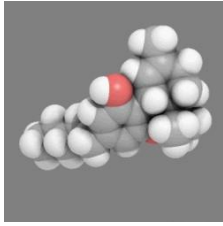
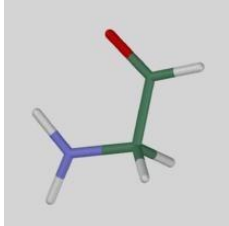
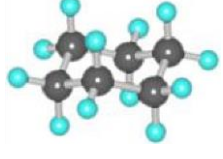
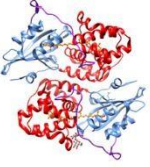
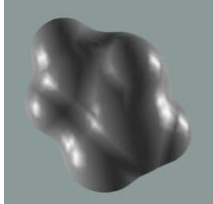
Таблиця 2.1- Хронологія розвитку моделей молекул


Автор (и)	Рік	Технологія	Опис
Кеплер	~ 1600	Упаковка сфер симетрія сніжинок	
Лошмідт	1861	«Плоскі» малюнки	Зображення атомів і хімічних зв'язків за допомогою дотичних сфер
Вант-Гофф	1874	Папір	Тетраедричні моделі атомів, що призвели до розвитку стереохімії

Корі, Полінг, Колтун (СРК- моделі)	1951	Сферична модель атомів (пропорційно атомарним радіусів)	Теорія хімічного резонансу, розроблена Полінгом, і відкрита ним структура білкової α -спіралі в істотній мірі визначили уявлення про структуру біомакромолекул
Крик і Уотсон	1953	«Скелетна» модель: невеликі атоми, з'єднані відрізками дроту	Дволанцюгова структура ДНК була розшифрована завдяки наявності якісного «конструктора»
Перутц, Кендрю	1958	Модель електронної щільності молекули білка, склеєна з декількох шарів матеріалу	Перші отримані структури білкових молекул - міоглобіну і гемоглобіну - ще не були настільки точні, щоб визначити точне положення окремих атомів
Молекулярна графіка	1964	Комп'ютерний дисплей	Молекулярна графіка, хоча багато в чому замінила «фізичні» моделі молекул, є вдалим їх доповненням

Таблиця 2.2- Найбільш поширені просторові моделі

Моделі	Характеристика	Приклад
--------	----------------	---------

<p>Масштабні (об'ємні, напівсферичні) моделі Стюарта (Space-filling model – «модель, що заповнює простір»), calotte model - модель-шапочки, СРК (перші літери прізвищ хіміків Роберта Корі, Лінуса Полінга і Уолтера Колтуна).</p>	<p>Ці моделі відображають взаємне розташування атомів, ефективні розміри атомів в масштабах пропорційних реальним, в деякій мірі валентні кути та інше, але не відображають електронну структуру модельованих з'єднань.</p>	
<p>Структурні моделі, моделі Дрейдінга (каркаси)</p>	<p>На відміну від СРК, не враховують об'ємність атомів. Такі моделі зручні для візуалізації складних структур типу біополімерів.</p>	
<p>Кулестрижневі моделі Петрес</p>	<p>подібні зі скелетними моделями, є їх різновидом.</p>	
<p>Стрічкові моделі, стрічкові діаграми</p>	<p>Показують укладання полімерного ланцюга в просторі.</p>	
<p>Глобулярні моделі</p>	<p>Відображають загальну форму молекули без деталізації структури до рівня окремих атомів</p>	

Орбітальні моделі	Відображають електронну структуру модельованих з'єднань відповідно до сучасних, заснованих на квантовій механіці уявлень	
-------------------	--	---

Перелічимо найважливіші з моделей (у хронологічному порядку):

а) 1902 рік, англійський фізик В. Томсон показав свою модель атома: атом являє собою згусток позитивно зарядженої матерії, атом - це концентрація позитивно зарядженої матерії, в просторі якого, рівномірно розподілені електрони. (рис.2.1); в сучасному світі цю модель називають "пудинг з родзинками";

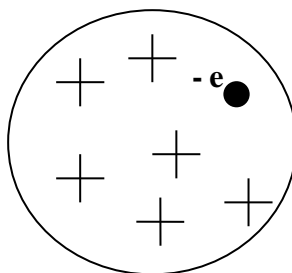


Рисунок 2.1 – Модель атома В. Кельвіна

б) 1903 рік, Ф. Ленард, німецький фізик, висказав свою версію структури атома: більша частина об'єма порожня, а сам атом складається з позитивних і негативних зарядів, так званих дублетів

в) 1904 Г. Нагаока, модель японського вченого-фізика: нагадувала планету Сатурн, яка виступала в ролі частки з позитивним зарядом, навколо якого, у вигляді супутників по плоским кільцям рухаються негативно заряджені електрони.

Всі ці моделі не могли відповісти на одне питання, будова моделей атомів вчених, де їх зв'язок з властивостями хімічних елементів. 1904 р

Дж. Томсон, зробив першу спробу встановити даний зв'язок. Він створив і запропонував власну модель атома. Як і В. Томсон, він припустив, що всередині сфери рівномірно розподілений позитивний заряд атома, в простір якого впроваджені негативно заряджені електрони. Електрони розташовуються у вигляді концентричних кілець, на кожному кільці є межа кількості наявних електронів. Звідси можна зробити висновок, що модель атома Дж. Томсона, в деякому наближенні можна називати "кільцевою". Грунтуючись на своїй моделі, Дж. Томсон зробив спробу пов'язати закономірну зміну будови атомів з періодичністю зміни властивостей елементів. Дж. Томсон показав, що при розташуванні на різних концентричних кільцях - електронів, навколо, "центру" атома, а також в залежності від періодичного зростання кількості електронів на кільці, стійкість таких кілець змінюється.

Але модель Дж. Томсона також була не ідеальна. Відкритим питанням була, загальна кількість електронів в атомі. Намагаючись знайти зв'язок між структурою і властивостями атома, Дж. Томсон фактично робив наступне, будував визначені моделі с випадкового числа електронів і опираючись на отримані данні, намагався пояснити який зв'язок між положенням в періодичній системі елементів і їх властивостями. Можна зробити висновок, що ідея Дж. Томсона про перехід електронів від одного елемента до іншого в атомах періодичної системи, де безупинно змінюється кількість електронів, є успішною. Його висновки про положення елемента в періодичній системі, який залежав від особливостями розподілу електронів в атомі (з особливістю будови у вигляді концентричних кілець навколо атома).

Наступним важливим етапом у формуванні більш точної моделі атома, зробив англійський фізик Е. Резерфорд, з 1908 р у своїй лабораторії, він займався вивченням розсіювання α -частинок різними речовинами. Данні експериментів, привели до формулювання важливих не підтверджених уявлень, про модель атома.

через три роки в 1911 р Резерфорд написав статтю на тему "Розсіювання α -частинок речовиною і будівля атома", де були вказані результати його дослідження на підставі яких він висунув нову гіпотезу про будову атома і назвав свою модель "планетарною". За словами Резерфорда, атом має центральний заряд, щільність розподілу якого розподілена в дуже маленькому обсязі (рис.2.2).

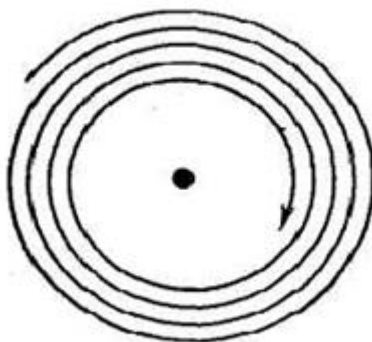


Рисунок 2.2 – Планетарна модель атома[12, с. 143]

Спочатку Е. Резерфорд вважав, що "структура атома складається із заряду ($\pm Ne$) у центрі наелектризованої сфери, що містить заряд $\pm Ne$, сфера була радіусом R ". У 1912 Е.Резерфорд ввів новий термін "ядро". Опіраючись на початкові уявлення Е. Резерфорда, позитивно заряджене ядро повинно розташовуватися в атомі таким чином, щоб майже вся маса атома зосереджувалась у ядрі, навколо якого обертаються електрони з компенсуючим негативним зарядом. Але класичні закони електродинаміки кажуть, що електрони в цьому випадку мають рухатися з прискоренням і безперервно випромінювати електромагнітні хвилі. Впродовж процесу руху електрона, відбувається втрата енергії за рахунок випромінювання і як наслідок, електрон повинен впасти на ядро. [11]. Отже, модель атома Резерфорда, "планетарна" модель, виявилася суперечливою.

2.2. Модель атома Бора-Зоммерфельда

1913 рік, Н. Бор датський фізик першим сформулював чіткий висновок, що " для опису часток атомного розміру, недостатньо, математичного апарату і фізичних уявлень класичної електродинаміки ". Як наслідок з висновку, Н. Бор почав розробку квантової теорії будови атома водню, другим кроком була побудова моделей атомів всіх інших елементів періодичної системи. Н. Бор сформулював два основних постулати:

- а) атом може існувати, не випромінюючи, у визначених стаціонарних станах, що характеризуються визначеними значеннями енергії;
- б) при переході атома з одного початкового стаціонарного стану з енергією E_m в інший кінцевий стан з енергією E_n ($E_n < E_m$) відбувається випромінювання кванта світла з енергією:

$$E = h\nu_{mn} = E_m - E_n \quad (2.1)$$

Саме постулати Н. Бора вирішили проблему резерфордівської моделі атома. Н. Бору вдалося емпіричним і математичним шляхом розрахувати спектр атома водню, результати яких збіглися. Н. Бор виявив відношення радіусів електронних орбіт атома водню: $1^2:2^2:3^2:\dots:n^2$. Величина n -голове квантове число. Також виявили зв'язок, що від значення головного квантового числа, залежить енергія електрона в атомі водню.

Теорія Бора також не відповідала на всі запитання і основною перешкодою стало пояснення особливостей спектра атома водню, що знаходиться в магнітному полі. Відповіді на питання які виникли в теорії Бора, знайшлись в роботах А. Зоммерфельда. Перша вагома відмінність в роботі А. Зоммерфельда над Борівською, припущення існування

еліптичних орбіт електрона, а не тільки кругових. Визначення значення орбітального моменту кількості руху, дало змогу зрозуміти форму орбіти, згідно А. Зоммерфельду. В наслідку, щоб виявити рух електрона в атомі, для розрахунку недостатньо одного квантового числа. Тоді, А. Зоммерфельд дійшов до висновку, що потрібно друге квантове число, яке він і увів, назвавши побічне квантове число l (пізніше воно одержало назву орбітального квантового числа). Наприклад, при $l=0$ орбіта має вид окружності, при $l=1,2,3,\dots$ вона переходить в еліпс, усе більш витягнутий зі зростанням l (рис.2.3).

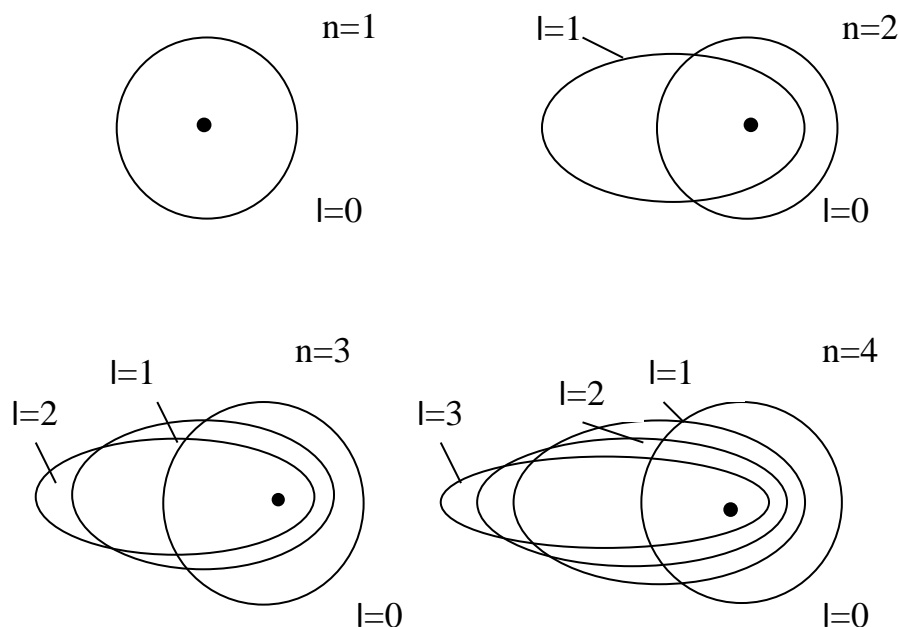


Рисунок 2.3 – Вид електронних орбіт у моделі атома Бора-Зоммерфельда[12, с. 150]

Після спостереження за поведінкою електронів в емпіричних досліджах(електрони в електричному і магнітному полях) було показано, що щоб охарактеризувати стан електрона потрібно третє квантове число [12].

2.3. Квантово-механічна модель атома

Виходячи з уявлення про наявність у електрона хвильових властивостей, Шредінгер у 1925 р. припустив, що стан електрона, що рухається в атомі, повинен описуватися рівнянням стоячої електромагнітної хвилі. Підставивши в це рівняння замість довжини хвилі її значення з рівняння де-Бройля ($\lambda = h/mv$), він одержав нове рівняння, що зв'язує енергію електрона з просторовими координатами і хвильовою функцією, що відповідає в цьому рівнянні амплітуді тривимірного хвильового процесу:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = i\hbar\frac{d\Psi}{dt} \quad (2.2)$$

Особливе значення для характеристики стану електрона має хвильова функція Ψ . Чим більше значення Ψ^2 в даній області простору, тим вище ймовірність того, що електрон виявить тут свою дію, тобто що його існування буде виявлено в якому-небудь фізичному процесі.

Більш точним буде наступне твердження: ймовірність виявлення електрона в деякому малому обсязі виражається добутком $\Psi^2\Delta V$. Таким чином, сама величина Ψ^2 виражає щільність імовірності перебування електрона у відповідній області простору.

Для з'ясування фізичного змісту квадрата хвильової функції розглянемо рис. 2.4, на якому зображений деякий обсяг поблизу ядра атома водню (розмірами ядра нехтують). Щільність розміщення точок на рис. 2.4 пропорційна значенню Ψ^2 у відповідному місці: чим більше величина, тим густіше розташовані крапки. Якби електрон мав

властивості матеріальної точки, то рис. 2.4 можна було б одержати, багаторазово спостерігаючи атом

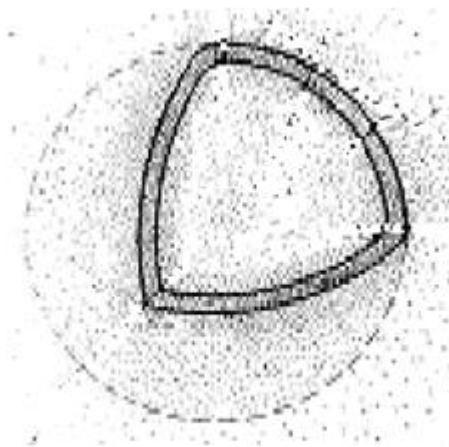


Рисунок 2.4 – Електронна хмара атома водню[9, с. 329]

водню і щораз відзначаючи місцезнаходження електрона. Щільність розміщення точок на рисунку була б тим більше, ніж частіше виявляється електрон у відповідній області простору чи, інакше кажучи, чим більше ймовірність виявлення його в цій області. Однак, уявлення про електрон як про матеріальну точку не відповідає його дійсній фізичній природі. Тому рис. 2.4 вірніше розглядати як схематичне зображення електрона, "розмазаного" по всьому об'єму атома. Щоб підкреслити імовірнісний "розмазаний" характер розподілу електронів біля ядра, у квантовій механіці використовується термін "електронна хмара" на відміну від класичного поняття орбіта обертання електрона [13]. Ніж щільніше розташовані крапки в тім чи іншій місці, тим більше тут щільність електронної хмари. Інакше кажучи, щільність електронної хмари пропорційна квадрату хвильової функції.

Уявлення про стан електрона як про деяку хмару електричного заряду виявляється дуже зручним, добре передає основні особливості поведіння електрона в атомах і молекулах. При цьому, однак, варто мати на увазі, що електронна хмара не має визначених, різко окреслених границь: навіть на великій відстані від ядра існує якась, хоча і дуже мала

імовірність виявлення електрона. Тому під електронною хмариною умовно будемо розуміти область простору поблизу атома ядра, у якій зосереджена переважна частина заряду і маси електрона.

Поняття про її розміри і форму вимагає уточнення. Розглянемо як приклад електронна хмара $1s$ -електрона в атомі водню (рис. 2.5). У точці a , що

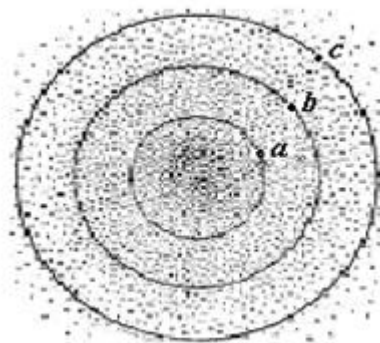


Рисунок 2.5 – До поняття про розміри і форму електронної хмари [13, с. 74]

знаходиться на деякій відстані від ядра, щільність електронної хмари визначається квадратом хвильової функції. Проведемо через точку a поверхню рівної електронної щільності, що з'єднає точки, у яких щільність електронної хмари характеризується тим же значенням. У випадку $1s$ -електрона така поверхня виявиться сферою, усередині якої укладена деяка частина електронної хмари (на рис. 2.5 перетин цієї сфери площиною рисунка зображено окружністю, що проходить через точку a). Виберемо тепер крапку b , що знаходиться на більшій відстані від ядра, і також проведемо через неї поверхню рівної електронної щільності. Ця поверхня теж буде мати сферичну форму, але усередині її буде укладена велика частина електронної хмари, чим усередині сфери a . Нехай, нарешті, усередині поверхні рівної електронної щільності, проведеної через деяку крапку z , укладена переважна частина електронної хмари; звичайно цю поверхню проводять так, щоб вона складала 90% заряду і маси електрона. Така поверхня називається

граничною поверхнею, і саме її форму і розміри прийнято вважати формою і розмірами електронної хмари. Гранична поверхня *ls*-електрона являє собою сферу, однак граничні поверхні *p*- і *d*-електронів мають більш складну форму.[14]

2.4. Методи моделювання молекул

2.4.1. Метод валентних зв'язків

Молекула – це стійка система з ядер і електронів, яка утримується силами електричної взаємодії між частками [15]. Атоми поєднуються в молекули тому, що в такому процесі їхня повна енергія знижується, причому геометрія молекули визначається розташуванням атомів, що відповідає мінімальній енергії системи. З експериментальних даних випливає, що існують два основних типи хімічного зв'язку – іонний і ковалентний. Атоми у випадку іонного зв'язку утримуються кулонівськими силами, у випадку ж ковалентного зв'язку – спільною парою електронів. Якщо з кулонівськими силами все зрозуміло, то пояснити чому два однакові електрони утворюють зв'язок не так просто. Існують два теоретичних підходи, які використовуються для пояснення ковалентного зв'язку: метод валентних зв'язків (ВЗ) і метод молекулярних орбіталей (МО).

У питаннях будови складних молекул дуже наочним є метод ВЗ, що ґрунтується на наступних допущеннях. Молекула в цілому представляється як система окремих атомів, досить чітко відділених друг від друга. Окремі атоми зв'язані один з одним добре локалізованими ковалентними зв'язками. Ковалентний зв'язок забезпечений двома електронами з протилежно спрямованими спінами, причому один електрон зі своїм напрямком спіна належить одному з атомів, що зв'язуються, а іншої – іншому. Електрони більшу частину свого часу проводять між атомами, ковалентний зв'язок між якими вони

забезпечують. Тому кожний з валентних зв'язків можна розглядати окремо від інших, а орбіталі кожного з атомів, що забезпечують ковалентний зв'язок вважають у першому наближенні ідентичними орбіталям ізольованого атома [16].

Для прикладу на рис. 2.8 наведена модель молекули HF, яка утворюється при перекриванні 2p-електронної хмари атома фтору і 1s-електронної хмари атома водню (- і + знаки хвильової функції).

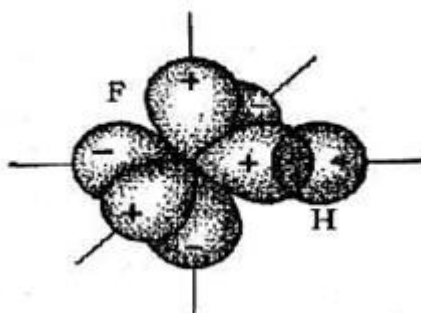


Рисунок 2.8 – Модель молекули HF[13, с. 127]

Як видно форми електронних хмар атомів фтору і водню в молекулі HF не відрізняються від форми електронних хмар тих же ізольованих атомів. Лише при кількісних розрахунках приходиться брати до уваги модифікації орбіталей, обумовлені різного роду взаємодіями.

При утворенні молекули форма атомних електронних хмар може змінитися в порівнянні з їхньою вихідною формою у вільних атомах. Замість нерівноцінних s- і p-облаков можуть утворитися рівноцінні "змішані" чи гібридні електронні хмари. Відбувається так називана гібридизація атомних орбіталей. Така деформація електронних хмар вимагає витрати енергії. Але в результаті гібридизації електронні хмари витягаються в напрямку до взаємодіючого атома, завдяки чому збільшується їхнє перекривання з електронною хмарою цього атома. Більш повне перекривання валентних електронних хмар приводить до утворення більш міцного хімічного зв'язку й отже, до додаткового

виділення енергії. Цей вииграш енергії достатній, щоб з надлишком компенсувати витрати енергії, необхідні для здійснення гібридизації.

Комбінації двохелектронних зв'язків, що відбивають електронну структуру молекули, одержали назву валентних схем. Для наочного зображення валентних схем звичайно використовують наступну знакову модель. Кожну пару електронів, що зв'язують два атоми, позначають рисою, що одержала назву валентний штрих:

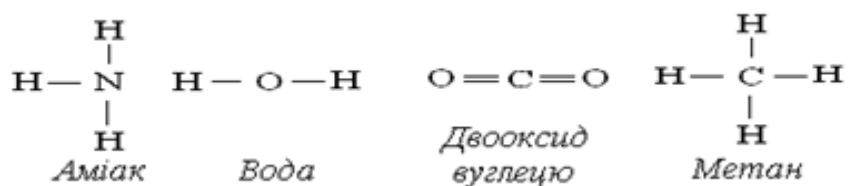


Рисунок 2.9 – Схема:аміаку, води, двооксиду вуглецю і метану[13, с. 117]

Валентний штрих у цій схемі одержав наочний фізичний зміст: спарювання двох електронів у поле двох ядер – умова появи зв'язку й утворення молекули. У свій час ученим ця наочність подобалася, їм здавалося, що вони "своїми очима валентні штрихи між атомами" [10]. Але це було ілюзією, оманною видимістю, тому що в ряді випадків метод ВЗ не може пояснити природу хімічних зв'язків, що утворюються, чи приводить до невірних висновків про властивості молекул. Кількісні розрахунки енергії зв'язку показали, що спарювання електронів не є обов'язковою умовою появи хімічного зв'язку, хоча загалом метод ВЗ дав теоретичне пояснення найважливіших властивостей ковалентного зв'язку, дозволив побудувати наочні моделі багатьох молекул.

2.4.2. Метод молекулярних орбіталей

Наприкінці 50-х років ХХ століття на зміну методу валентних зв'язків прийшов метод молекулярних орбіталей. Метод МО є

природним поширенням теорії атомних електронів на випадок електронів у молекулі. Якщо існують атомні орбіталі, то чому б не припустити існування молекулярних орбіталей? Оскільки електронні функції в атомах простираються до нескінченності, ми припускаємо, що молекулярні орбіталі поширюються принаймні на всю область, яку займає молекула. Електрони можуть займати ці "делокалізованні" орбіталі з тим же обмеженням, що й у випадку атомів – кожна орбіталь може бути зайнята не більш, ніж двома електронами [17]. В методі МО можна говорити тільки про "ефективні" атоми в молекулі, бо припускається, що розподіл електронної щільності навколо ядра при утворенні молекули з вільних атомів істотно змінюється і чіткої границі між електронною щільністю атомів немає. Наприклад, на рис. 2.10 приведений модель молекули HF (порівняйте з рис. 2.9).

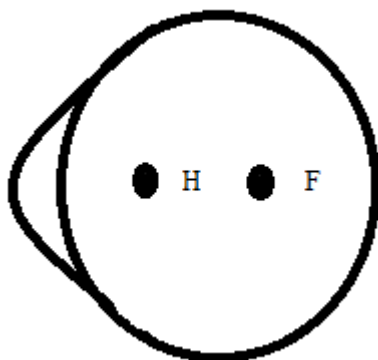


Рисунок 2.10 – Молекулярна орбіталь молекули HF

Основна проблема методу МО – знаходження хвильових функцій, що описують стан електронів на молекулярних орбіталях. У найбільш розповсюдженому варіанті цього методу, що отримав скорочення "метод МО ЛКАО" (молекулярні орбіталі, лінійна комбінація атомних орбіталей), ця задача розв'язується в такий спосіб.[15]

Нехай електронні орбітали взаємодіючих атомів характеризуються хвильовими функціями ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 ...тощо. Тоді передбачається, що

хвильова функція ψ , що відповідає молекулярної орбітали, може бути представлена у виді суми

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots, \quad (2.3)$$

де $C_1, C_2, C_3 \dots$ – деякі чисельні коефіцієнти.

Для з'ясування фізичного змісту такого підходу згадаємо, що хвильова функція ψ відповідає амплітуді хвильового процесу, що характеризує стан електрона. Як відомо, при взаємодії, наприклад, звукових чи електромагнітних хвиль їхні амплітуди складаються. Як видно, приведені рівняння рівносильне припущенню, що амплітуда молекулярної "електронної хвилі" (тобто молекулярна хвильова функція) теж утвориться додаванням амплітуд взаємодіючих атомних "електронних хвиль" (тобто додаванням атомних хвильових функцій). При цьому, однак, під впливом силових полів ядер і електронів сусідніх атомів хвильова функція кожного атомного електрона змінюється в порівнянні з вихідною хвильовою функцією цього електрона в ізольованому атомі. У методі МО ЛКАО ці зміни враховуються шляхом введення коефіцієнтів C_1, C_2 тощо., так що при знаходженні молекулярної хвильової функції складаються не вихідні, а змінені амплітуди – $C_1\psi_1, C_2\psi_2$ тощо.[15]

З'ясуємо, який вид буде мати молекулярна хвильова функція ψ , утворена в результаті взаємодії хвильових функцій (ψ_1 и ψ_2) 1s-орбіталей двох однакових атомів. Для цього знайдемо суму $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$. У даному випадку обое розглянутих атома однакові, так що коефіцієнти C_1 і C_2 рівні по величині ($C_1 = C_2 = C$), і задача зводиться до визначення суми $C(\psi_1 + \psi_2)$. Оскільки постійний коефіцієнт C не впливає на вид шуканої молекулярної хвильової функції, а тільки змінює її абсолютні значення, ми обмежимося знаходженням суми $(\psi_1 + \psi_2)$. Для цього розташуємо ядра взаємодіючих атомів на тій відстані друг від друга (r), на якій вони знаходяться в молекулі, і зобразимо хвильові функції 1s-орбіталей цих атомів (рис. 2.11, а). Щоб знайти молекулярну хвильову

функцію ψ , складемо величини ψ_1 і ψ_2 : у результаті вийде крива, зображена на рис.2.11, б. Як видно, у просторі між ядрами значення молекулярної хвильової функції ψ більше, ніж значення вихідних атомних хвильових функцій. Але квадрат хвильової функції характеризує імовірність перебування електрона у відповідній області простору,

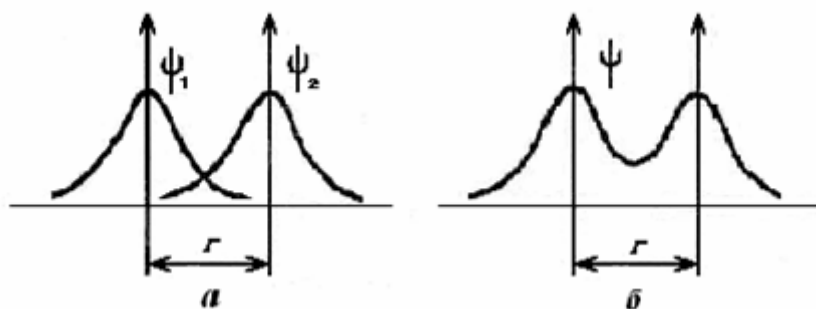


Рисунок 2.11 – Схема утворення єднальної МО з атомних $1s$ -орбіталей[13, с. 138]

тобто щільність електронної хмари. Виходить, зростання ψ у порівнянні з ψ_1 і ψ_2 . означає, що при утворенні МО щільність електронної хмари в між'ядерному просторі збільшується. У результаті виникають сили притягання позитивно заряджених атомних ядер до цієї області – утвориться хімічний зв'язок. Тому МО розглянутого типу називається єднальною. Електрони, що знаходяться на єднальній МО, називаються єднальними електронами.

Для окремого атома вибір знака хвильової функції довільний: до цих пір ми вважали його позитивним. Але при взаємодії двох атомів знаки хвильових функцій їх $1s$ -орбіталей можуть виявитися різними. Виходить, крім випадку зображеного на рис. 2.11, а, де знаки обох хвильових функцій однакові, можливий і випадок, коли знаки хвильових функцій взаємодіючих $1s$ -орбіталей різні. Такий випадок представлений на рис. 2.12, а: тут хвильова функція $1s$ -орбіталі одного атома позитивна, а другого – негативна. При додаванні цих хвильових функцій вийде крива, показана на рис. 2.12, б. Молекулярна орбіталь, що

утвориться при подібній взаємодії, характеризується зменшенням абсолютної величини хвильової функції в між'ядерному просторі в порівнянні з її значенням у вихідних атомах: на осі зв'язку з'являється навіть точка, у якій значення

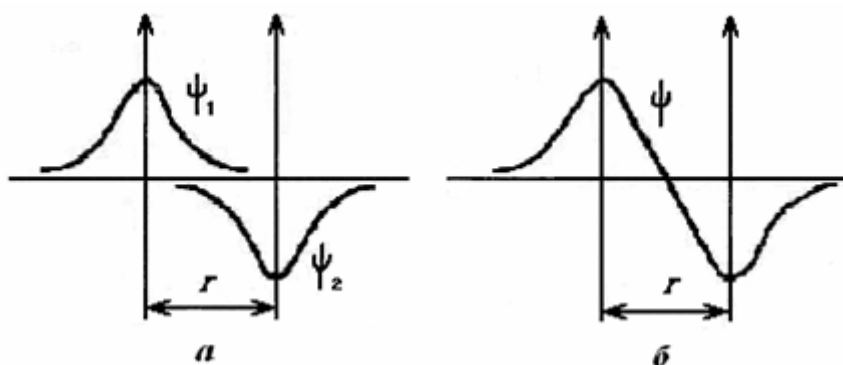


Рисунок 2.12 – Схема утворення роз'єднувальної МО з атомних $1s$ -орбіталей[13, с. 138]

хвильової функції, а, отже, і її квадрата, звертається в нуль. Це означає, що в розглянутому випадку зменшиться і щільність електронної хмари в просторі між атомами. У результаті притягання кожного атомного ядра в напрямку до між'ядерної області простору виявиться більш слабким, чим у протилежному напрямку, тобто виникнуть сили, що приводять до взаємного відштовхування ядер. Тут, отже, хімічний зв'язок не виникає; у цьому випадку МО, що утворилася, роз'єднувальною, а електрони, що знаходяться на ній – роз'єднувальними електронами.

Перехід електронів з атомних $1s$ -орбіталей на єднальну МО, що приводить до виникнення хімічного зв'язку, супроводжується виділенням енергії. Навпроти, перехід електронів у, атомних $1s$ -орбіталей на роз'єднувальну МО вимагає витрати енергії. Отже, енергія електронів на єднальній орбіталі нижче, а на орбіталі роз'єднувальній вище, ніж на атомних $1s$ -орбіталях.[15]

В даний час у більшості робіт з теорії хімічного зв'язку використовується саме метод МО. Це пояснюється тим, що в

застосуванні до багатоатомних молекул як сам метод МО, так і програмування розрахунків на ЕОМ, засноване на цьому методі, математично значно простіше, ніж метод ВЗ. Однак результати, які одержуються в методі ВЗ, можуть виявитися краще, ніж знайдені методом МО, особливо для енергії дисоціації. Обидва ці методи у своїй найпростішій формі носять наближений характер і описують лише граничні випадки ковалентного зв'язку. Більш точний опис ковалентного зв'язку лежить десь між ними. [15]

РОЗДІЛ 3. МОДЕЛІ ТВЕРДОГО ТІЛА

3.1. Моделі кристалічної структури

Кристал являє собою складне періодичне просторове розташування матеріальних часток: атомів, іонів чи молекул. Періодичний характер розташування цих часток є головною відмінною рисою внутрішньої будови кристалічних речовин і виявляється в строгому чергуванні через рівні відстані: атомів – в атомних рядах, самих атомних рядів – в атомних площинах і, нарешті, атомних площин – у кристалі. Кожній кристалічній речовині властиві свої власні міжатомні і міжплощинні відстані, а також свої значення кутів між пересічними атомними рядами й атомними площинами, що зводяться в спеціальні довідкові таблиці і служать специфічними ознаками конкретної кристалічної речовини. Для опису закономірної внутрішньої будови кристалів застосовують тривимірну кристалічну ґратку (рис.3.1).

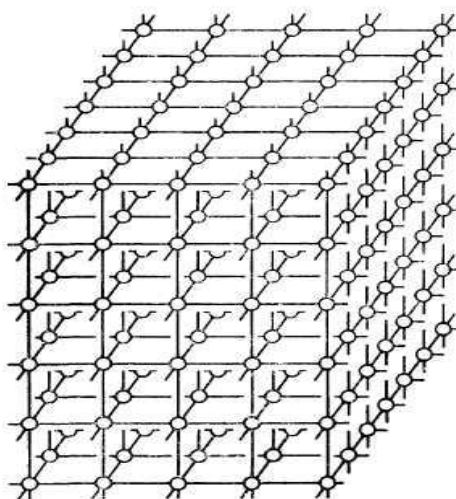


Рисунок 3.1 – Кристалічна ґратка[19, с. 11]

Кристалічна ґратка – це нескінченне тривимірне періодичне утворення, чи, точніше, ця геометрична побудова, за допомогою якої в кристалічному просторі виявляються однакові точки [19]. Вузол

кристалічної ґратки не обов'язково ототожнювати з атомом чи узагалі з матеріальною точкою. В цьому полягає розходження між двома фундаментальними поняттями – кристалічною структурою і кристалічна ґратка. Структура кристала – це конкретне розташування часток у просторі. Кристалічна ґратка – це модель представлення періодичності повторення в просторі окремих матеріальних часток чи груп часток (чи "порожніх місць" між частками). Вузол плоскої сітки чи кристалічної ґратки не обов'язково ототожнювати з атомом, іоном чи іншою часткою; також не обов'язково ототожнювати кристалічну ґратку з кристалічною структурою.

Принципове розходження між структурою кристала і кристалічною ґраткою не завжди усвідомлюється чітко, тому що здебільшого і структуру, і ґратку мимоволі ототожнюють з тими моделями з кульок і дротиків, якими прийнято ілюструвати закони розташування часток у кристалах.

Не можна, однак, забувати, що кристалічна структура – це фізична реальність, а кристалічна ґратка – лише геометрична побудова, що допомагає виявити закони симетрії чи набори симетричних перетворень кристалічної структури [20].

Не тільки кристалічну ґратку використовують для моделювання структури кристала. Для наочного опису щільних упакувань, дефектів упакування й інших особливостей реальних кристалів, використовують модель, побудовану з рівновеликих, нестисливих куль одного сорту, що притягаються одна до одної (рис.3.2). Кулі являють собою моделі атомів чи іонів. Іони не поляризуються, тобто їхня сферичність не порушується. Кулі доторкаються одна одної, заповнюючи більшу частину простору. Між кулями маються проміжки (порожнечі), у яких можуть розміщатися менші кулі інших сортів.

В іонних кристалах зазвичай все різноманіття структур залежить від способів розміщення катіонів у порожнечах між кулями. Л. Полінг запропонував зображувати структури не кулями, а координаційними багатогранниками, що виходять при з'єднанні прямими лініями центрів аніонів, що оточують катіон.

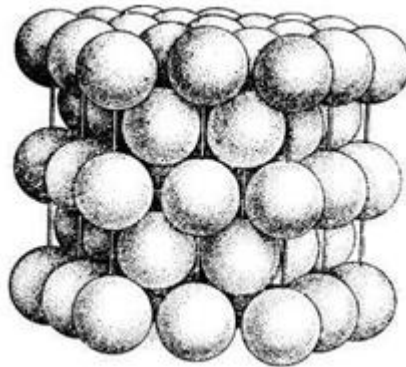


Рисунок 3.2 – Кульова модель структури кристала[20, с.146]

Число вершин багатогранника дорівнює координаційному числу катіона, тобто числу атомів, з якими безпосередньо взаємодіє цей катіон. Просторовий розподіл багатогранників показує візерунок розподілу катіонів. Структуру кристала можна будувати із шарів таких багатогранників. На рисунку (рис.3.3)

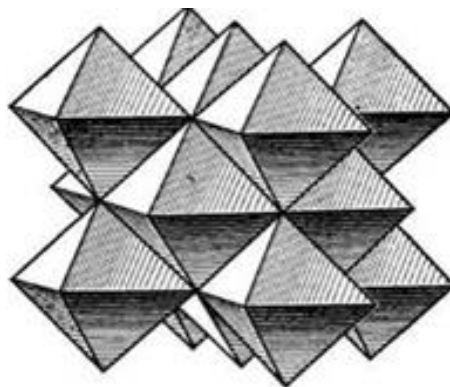


Рисунок 3.3 – Модель координаційних багатогранників Полінга[20, с.150]

структура кам'яної солі в полінгівських октаедрах. Модель координаційних багатогранників Полінга дозволяє дати досить строгий опис складних кристалічних структур, однак у наочності істотно програє попереднім моделям.

Усі моделі кристалічної структури, незважаючи на простоту, надають дослідникам широкі можливості. Як відомо кожній кристалічній речовині властиві визначений порядок, характерний "візерунок" і симетрія в положенні часток, чітко сталі відстані між частками. Звідси можливість визначати хімічний склад речовини за допомогою дифракції рентгенівських променів, дифракції електронів, нейтронів, за допомогою електронного мікроскопа й інших методів. Крім того моделі кристалічної структури дозволяють пояснити анізотропність і симетрію фізико-хімічних властивостей кристалів, залежність цих властивостей від наявності різних дефектів будови і від зовнішніх факторів.

3.2. Тверде тіло як сукупність осциляторів

3.2.1. Модель класичних осциляторів

У твердому тілі рух точкових мас (атомів) уже не можна вважати незалежним. Атоми розташовані на близькій відстані і впливають один на одного настільки сильно, що практично позбавлено можливості переміщатися. Рух атомів у твердому тілі зводиться лише до коливань поблизу фіксованих положень рівноваги. Саме коливальний характер руху атомів твердого тіла дає ключ до побудови розумної моделі твердого тіла. Існують різні види коливань навколо фіксованого положення рівноваги. Так, маятник качається вперед та назад, усякий раз проходячи фіксоване положення рівноваги, що збігає з щонайнижчим положенням його центра ваги. Масивне тіло, укріплене на пружині, можна змусити коливатися біля положення рівноваги,

штовхнувши і потім відпустивши його. Фізики часто ідеалізують ці і багато інших випадків коливань, уводячи уявлення про дуже корисний, але неіснуючий об'єкт – гармонійний осцилятор [2]. Найбільше наочно гармонійний осцилятор можна представити у виді точкової маси, що знаходиться на кінці невагомої пружини (протилежний кінець пружини міцно закріплений – див. рис.3.4. При зсуві крапкової маси з положення рівноваги сила, яка виникає з боку пружини прагне повернути її в колишне положення.

Ця сила тим більше, чим далі від положення рівноваги зміщена точкова маса; сила зникає в самому положенні рівноваги і змінює знак при зсуві в протилежну сторону від нього. Модель гармонійного осцилятора особливо

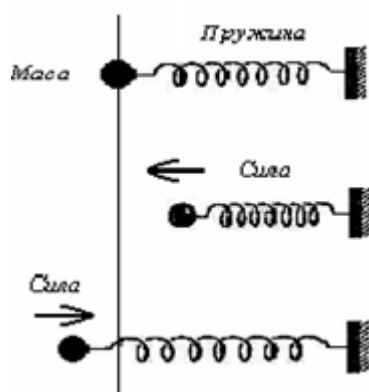


Рисунок 3.4 – Пружинний маятник – найпростіша модель гармонійного осцилятора[10, с. 36]

проста тому, що в ній приймається прямо пропорційна залежність між силою і зсувом точкової маси з її положення рівноваги; у випадку ангармонійного осцилятора цей зв'язок складніше.

Тепер уже напрошується наступна проста модель твердого тіла. Тверде тіло – це набір незалежних гармонійних осциляторів, що можуть обмінюватися один з одним енергією (рис. 4.5). Сильні взаємодії між кожним атомом і його оточенням утримують цей атом у визначеному місці твердого тіла (положенні рівноваги); Коли ми

вводимо енергію в таке тверде тіло шляхом його нагрівання, половина введеної енергії витрачається на збільшення середньої кінетичної енергії осциляторів, тоді як друга половина йде на збільшення їхньої середньої потенційної енергії.

Припустимо в нашій моделі, що кожен атом може незалежно коливатися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, будучи щодо цього напрямку лінійним гармонійною осцилятором. Відповідно до закону про розподіл енергії по ступенях волі кожен осцилятор має енергію коливання kT , що складається з кінетичної $\frac{kT}{2}$ і потенційної

$\frac{kT}{2}$ енергій.

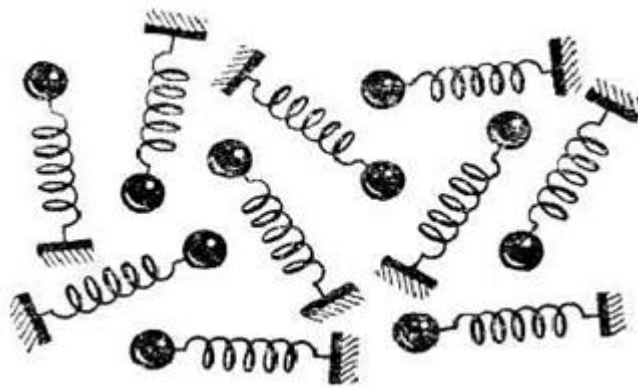


Рисунок 3.5 – Наочна модель твердого тіла (сукупність осциляторів)[10, с 39]

Таким чином, тіло, що складається з n атомів, має енергію

$$E = 3NkT \quad (3.1)$$

а теплоємність твердого тіла дорівнює

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3nk \quad (3.2)$$

тобто теплоємність твердого тіла є постійною. Для одного моля речовини

$$nk = R \quad (3.3)$$

виходить,

$$C_V = 3R \text{ – закон Дюлонга і Пті.} \quad (3.4)$$

Досліди по виміру теплоємності при низькій температурі показали, що вона залежить від температури. При наближенні температури до 0 К теплоємність прагне до нуля по степеневому закону $C_V \sim T^3$. Крім того, виявилось, що теплоємність залежить від природи твердого тіла, наприклад, для бора і вуглецю значення теплоємності нижче значень, яких вимагає закон Дюлонга і Пті. Стало очевидно, модель класичних осциляторів потребує удосконалення або навіть серйозних змін.

3.2.2. Модель Ейнштейна

Щоб пояснити поведінку теплоємності в залежності від температури,

А. Ейнштейн у 1907 р. запропонував скористатися розуміннями про дискретний характер енергій, якими можуть володіти осцилятори, що утворюють тверде тіло, подібно тому, як це було зроблено раніше М. Планком для виводу формули випромінювання абсолютно чорного тіла. Нова ідея в тім, що осцилятор може знаходитися лише в дискретних енергетичних станах, розділених енергією $h\nu$, не могла, зрозуміло, виникнути при вивченні куль і пружин видимого розміру. Це означало б, що будь-який коливний осцилятор (наприклад, маятник) може "вибирати" значення амплітуди свого коливання лише з визначеного

набору дозволених амплітуд. Рис. 3.6 чітко ілюструє різницю між тим, що пророкує квантова теорія для звичайного маятника і для атома, що коливається. Енергія коливань математичного маятника масою 0,2 кг і довжиною близько 1 м складає приблизно 10^{-2} Дж, якщо амплітуда коливань досягає 0,1 м. При частоті коливань порядку 0,5 Гц відстань між рівнями енергії складає близько 10^{-34} Дж, тобто незмірно малу (10^{-32}) частку енергії маятника (рис.3.6, а). З іншого боку, як видно з (рис. 3.6, б) атом, що коливається у твердому тілі, при нормальній температурі має енергію порядку 10^{-20} Дж при частоті

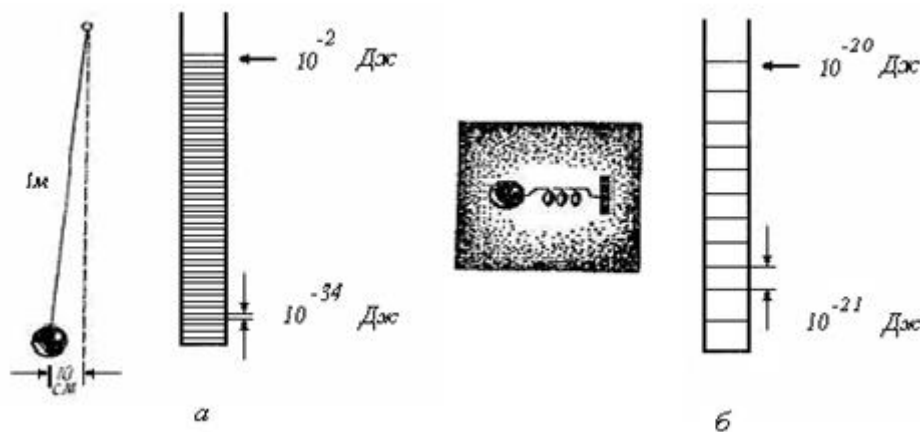


Рисунок 3.6 – Дозволені рівні енергії для звичайного маятника і для атома у твердому тілі[10, с. 43]

коливань 10^{12} Гц, так що відстань між коливальними енергетичними рівнями може складати усього лише 1/10 середньої енергії коливань [10].

Таким чином, сусідні енергетичні рівні маятника будуть розташовані настільки близько один від одного, що жоден експеримент не в змозі знайти різницю між ними. У той же час проміжки між дозволеними значеннями енергії коливного атома можуть складати, як ми бачили, значну частину його повної енергії. Розходження в енергетичних станах окремих атомів може дати величезний сумарний ефект при визначенні властивостей ансамблю з великого числа атомів.

Без сумніву, при побудові моделей найпростіше використовувати гармонійний осцилятор, тому що його частота не залежить від амплітуди коливань. Звідси випливає, що різниця в енергії між двома найближчими дозволеними станами в квантовій теорії є постійна величина, що залежить тільки від частоти самого осцилятора. Дозволені осцилятору значення енергії – це E_0 , $E_1=E_0+ h\nu$, $E_2=E_0+2h\nu$ тощо (рівні енергії нумеруються в порядку зростання, E_0 – деяка найменша енергія). Уявимо собі тепер, що могло б відбутися, якби ми почали повільно нагрівати тверде тіло (сукупність гармонійних осциляторів), починаючи з абсолютного нуля температури, коли всі осцилятори знаходяться в найнижчому енергетичному стані. При підвищенні температури навколишнього середовища жоден осцилятор не може сприйняти теплової енергії в кількості, меншій, чим один квант енергії $h\nu$.

Тверде тіло складається з великого числа n осциляторів, тому воно може сприйняти енергію $h\nu$ у точності n різними способами – ця енергія може бути передана кожному з n осциляторів. Отже, у твердого тіла мається n способів утримати малу добавку енергії $h\nu$. Додавання до енергії твердого тіла вдвічі більшої порції (двох квантів енергії $2 h\nu$) можливо уже великим числом способів. Енергію $2h\nu$ може одержати кожний з осциляторів; крім того, будь-яка пара осциляторів може одержати по половині доданої енергії. Очевидно, що число способів "утримання" переданої енергії в моделі з n осциляторів з ростом порцій енергії, що вводяться, збільшується дуже швидко.

Система осциляторів поглинає енергію тим легше, чим більше число способів її розподілу по окремим осциляторам. Таким чином, при низьких температурах для передачі тепла системі осциляторів температуру варто підвищувати сильніше, ніж якби тверде тіло могло поглинати кожне, як завгодно мале значення енергії. Це твердження в точності еквівалентно наступному: мала кількість поглиненої енергії зв'язано з великим ростом температури; іншими словами, теплоємність

твердого тіла мала. У цьому сенсі модель твердого тіла як набору гармонійних квантових осциляторів добре передає поведження теплоємностей твердих тіл при дуже низьких температурах.

З подальшим зростанням температури твердого тіла (а це зв'язано з тим, що воно поглинає більшу кількість енергії) усе більш зростає і число способів "утримання" поглиненої енергії. Можна сказати, що поведження твердого тіла усе більш походить на поведження набору осциляторів з нескінченно великим числом способів розподілу енергії по осциляторам, чи, іншими словами, на поведження набору класичних осциляторів без яких-небудь квантових обмежень. Таким чином, у міру підвищення температури важливість квантових ефектів зменшується і крива теплоємності "виходить" на постійне значення, передбачене Дюлонгом і Пті (рис. 3.7).

Модель Ейнштейна описує навіть малу теплоємність при кімнатних температурах таких твердих тіл, як бор і вуглець; ці тіла мають високі точки плавлення і побудовані з легких атомів. Високі точки плавлення означають, що сили взаємодії між атомами дуже великі й енергійно перешкоджають взаємному руху; у цій моделі це відповідає незвичайно твердим "пружинам". Крім того, відносно мала вага атомів бора і вуглецю означає незвичайну малість мас осциляторів. Два зазначених фактори – мала маса і велика пружність

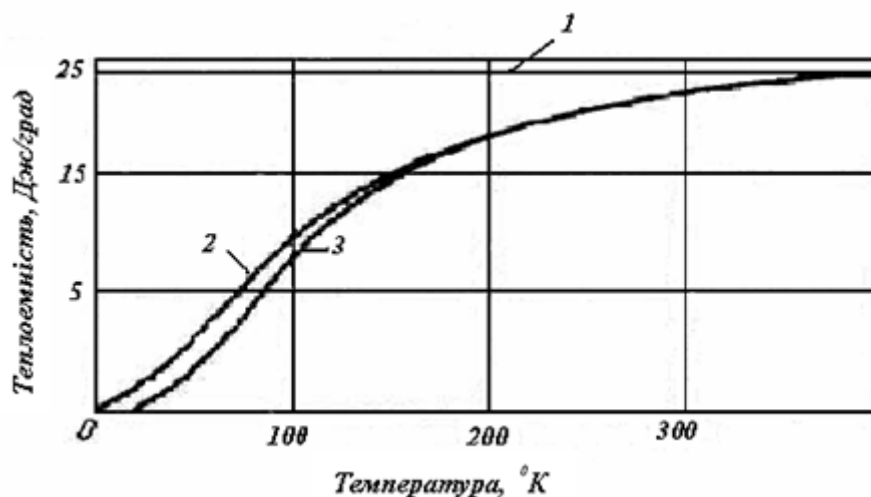


Рисунок 3.7 – Обмірювані й обчислені значення теплоємності
алюмінію

1 – значення по Дюлонгу і Пті; 2 – експериментальна крива; 3 – крива по теорії Ейнштейна[10, с. 45]

осциляторів – приводять до того, що частота коливань (а отже, і інтервали між дозволеними рівнями енергії $h\nu$) цих осциляторів надзвичайно велика. Саме в силу останньої обставини закон Дюлонга і Пті для цих речовин при звичайних температурах виявляється непридатним (він починає виконуватися лише по досягненні температур більш високих, чим для більшості інших твердих тіл).

Отже, модель твердого тіла по Ейнштейну пояснює два моменти. Насамперед ця модель у двох граничних випадках правильно описує поведінку теплоємності, що спостерігається, а саме стрімке зменшення теплоємності до нуля поблизу абсолютного нуля температури і наближення до значення 25 Дж/град (закон Дюлонга і Пті) при досить високих температурах. Крім того, приписуючи осциляторам різних твердих тіл різну частоту, можна описати за допомогою моделі Ейнштейна і розходження в поведінці різних твердих тіл між двома зазначеними межами.

Оскільки формула Ейнштейна для теплоємності містить величину ν , останню можна підібрати так, щоб краще погодити формулу з реально вимірюваною кривою теплоємності даного твердого тіла. Узагалі число, що служить меті, називають невизначеним параметром. Як правило, завжди можна "виготовити" формулу, що описує будь-які експериментальні дані, – для цього треба тільки ввести в цю формулу достатнє число невизначених параметрів. Якщо модель побудована для опису реального фізичного явища, те дуже важливо, щоб кожен параметр мав який-небудь ясний фізичний зміст. У відношенні частоти ν виникає питання, чи має ця величина, обрана, щоб краще погодити

теорію з експериментальними даними по теплоємності, реальний фізичний зміст частоти коливань дійсного атома в дійсному твердому тілі. У нашому випадку можна показати, що настільки великі значення частоти дійсно мають визначений фізичний зміст. Зокрема, один з можливих доказів складається у вивченні проходження світла через тверді тіла.

Однак варто уважніше вивчити одну з особливостей моделі Ейнштейна, а саме ту, що приводить до відхилення обчислених значень теплоємності від відповідних експериментальних значень при будь-якому виборі параметра частоти ν . Прагнучи до своєї основної мети – поясненню знижених значень теплоємності при низьких температурах, модель Ейнштейна трохи спрощує реальну ситуацію. Як видно з рис. 3.7, обчислена крива теплоємності при низьких температурах наближається до нуля занадто швидко.

Виходить, вважати тверде тіло сукупністю незалежних лінійних осциляторів, енергії яких задаються формулою $E_n = E_0 + n$ ($n=0, 1, 2, \dots$) свідомо неправильно, оскільки саме утримання атомів біля деяких положень рівноваги є результат взаємодії атомів між собою. Тому у твердому тілі не можна розглядати атоми як незалежні, необхідно прийняти до уваги їхню колективну взаємодію. Саме врахування цієї взаємодії атомів приводить до моделі теплоємності, що добре погоджується з експериментом.

3.2.3. Модель Дебая

Отже, перед ученими встала нова проблема: яким чином варто поліпшити модель Ейнштейна, щоб збільшити значення теплоємності при низьких температурах? Один з можливих шляхів такого поліпшення полягає в наступному. Приписавши деяким осциляторам дуже низьку частоту, можна полегшити для них поглинання тепла при низьких

температурах. Тоді роль цих осциляторів зведеться до того, щоб збільшити теплоємність саме там, де це "потрібно" (тобто в області низьких температур); при високих температурах осцилятори з високою частотою будуть як і раніше обмежувати зростання теплоємності.

На перший погляд такий вихід з положення здається трохи непереконливим. Справді, не ясно, яким чином запобігти появі в теорії принаймні ще двох невизначених параметрів, а саме: нової (більш низькою) частоти і числа осциляторів, що мають цій частоті. Адже якщо всі атоми однакові, то здається необґрунтованим їхніх розподілів на класи осциляторів, що сильно розрізняються по частоті. Проте, у 1914 році Пітер Дебай знайшов спосіб зробити такий поділ. Запропонований ним спосіб виявився дуже розумним, а побудована на його основі модель твердого тіла представляється більш реалістичною, чим модель Ейнштейна. Важливо і те, що модель Дебая як і раніше містить усього лише один невизначений параметр і здатний з чудовою точністю описати поведінку теплоємностей, обмірюваних у широкому інтервалі температур. Дебай узяв до уваги той факт, що осцилятори коливаються не незалежно один від одного. Власне кажучи кожен осцилятор увесь час тісно зв'язаний зі своїми найближчими сусідами-осциляторами. Навіть якщо тверде тіло було б деяким одномірним об'єктом, тобто лінійним ланцюжком атомів (а не тривимірним, котрим воно в дійсності є), варто було б представляти його собі не у вигляді моделі незалежних осциляторів (рис. 3.8, *а*), а скоріше у виді моделі зв'язаних осциляторів (рис. 3.8, *б*).



Рисунок 3.8 – Одновимірна модель твердого тіла[10, с. 48]

У випадку двох вимірів модель, яка зображена на рис. 3.9, *а* варто замінити моделлю, зображеної на рис. 3.9, *б*. Сусідні точкові маси (атоми) варто зв'язати "пружинками" (пружними силами) один з одним, а не з зовнішніми стосовно твердого тіла нерухожими предметами.

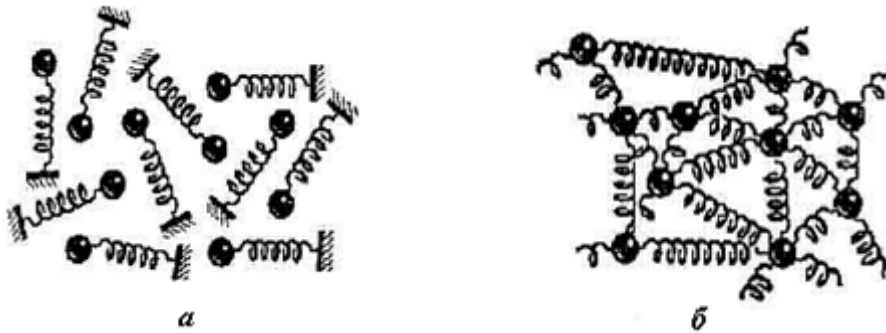


Рисунок 3.9 – Двовимірна модель твердого тіла[10, с. 49]

Розглянемо тепер одну властивість зв'язаних осциляторів. Представимо себе насамперед, що відбудеться, якщо ми зв'яжемо два в точності однакових маятника дуже слабкою пружиною (рис. 3.10, *а*). Якщо ми одне тимчасово відхилимо обидва маятники в одному напрямку кожний – на

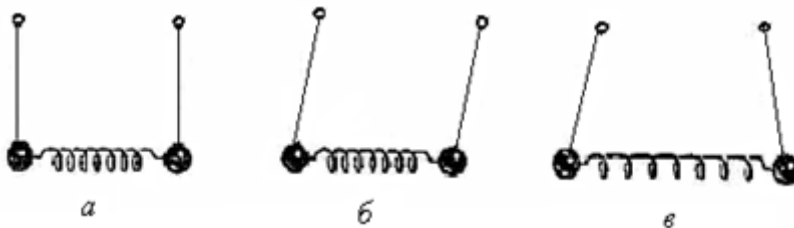


Рисунок 3.10 – Коливання двох однакових маятників, зв'язаних пружиною[10, с. 49]

однаковий кут від положення рівноваги, а потім відпустимо їхній (рис. 3.10, *б*), вони будуть коливатися з однаковою частотою, причому пружинка не буде робити на них ніякої дії, тому що вона не деформується при русі маятників у фазі.

Однак якщо ми відхилимо маятники в протилежних напрямках, а потім знову відпустимо їх (рис.3.10, *в*) пружинка розтягнеться і пружна сила, яка виникне при цьому додасться до сили, що повертає маятник у

положення рівноваги (у даному випадку це складова сили тяжіння). Під дією додаткової сили маятники будуть повертатися до положення рівноваги небагато швидше, ніж раніш; пройшовши положення рівноваги, вони почнуть стискати пружинку, і знову пружна сила деформації буде складатися із силою, що повертає маятник у положення рівноваги. Таким чином, при наявності зв'язку (пружинки) частота коливань маятників у противофазі вище, ніж при відсутності зв'язку. Тут ми зустрічаємося з прикладом, коли два однакових осцилятора коливаються з двома частотами; ці частоти збігаються, якщо осцилятори не зв'язані один з одним, і різні в протилежному випадку. Поводження маятників подібно з поведінням двох мас, нанизаних на гумовий джгут із закріпленими кінцями (рис. 3.11, а). Якщо відхилити ці маси в тому напрямку (рис. 3.11, б), то вони будуть коливатися з деякою частотою щодо лінії,

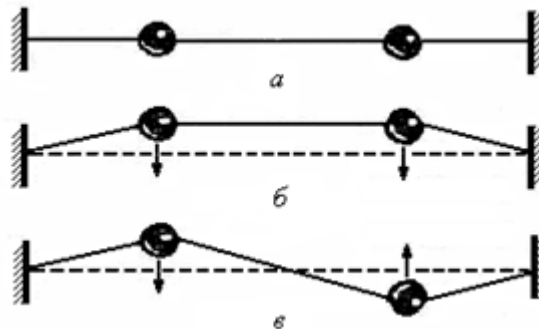


Рисунок 3.11 – Одномірна система трьох однакових осциляторів[10, с. 49]

що проходить через їхні центри в положенні рівноваги. Якщо ж відхилити маси в протилежних напрямках (рис. 3.11, в), вони будуть коливатися з більш високою частотою.

Наведені приклади вказують поки лише на можливість коливань зв'язаних осциляторів з частотами, більш високими (а не більш низькими), чим при відсутності зв'язку. Однак коштує тільки в останньому прикладі який для наших цілей зручніше, ніж приклад з

маятниками, перейти до випадку більш ніж двох мас, як відразу виникають і більш низькі частоти. Наприклад, коливання трьох мас можна збудити трьома різними способам (рис. 3.12). На рис. 3.12, *а* показані незв'язані осцилятори (кожний може коливатися незалежно від інших). На рис. 3.12, *б* показані три можливих типи коливань системи зв'язаних осциляторів. В одному з них середня маса залишається в спокої, тоді як дві інші будуть коливатися з тією же частотою, що і при відсутності зв'язку. Якщо збудити коливання другим способом, то воно буде мати більш високу частоту, тому що коливання середньої маси допомагають крайнім масам повертатися до положення рівноваги (і навпаки). Нарешті, третій спосіб порушення коливань приводить до значень частоти, більш низьким, чим у випадку незалежних осциляторів. Справа в тім, що в цьому випадку дві ділянки гумового джгута (ліворуч і праворуч від кожної з трьох мас) складають один з одним менший кут, чим при відсутності зв'язку; отже, зменшується величина сили, що повертає маятник у положення рівноваги, а разом з нею і частота коливань.

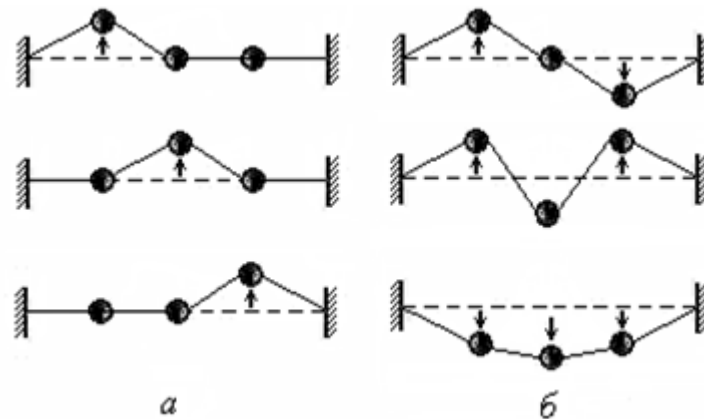


Рисунок 3.12 – Одномірна система трьох однакових осциляторів[10, с. 51]

Помітимо, що у випадку двох зв'язаних маятників виникали дві різні частоти; у випадку трьох мас на гумовому джгуті таких частот уже три. Аналогічно ланцюжок з дуже великим числом мас (подібна

одномірної моделі твердого тіла на рис. 3.5, б) може коливатися з дуже великим набором частот – число різних частот дорівнює числу мас. Деякі з цих частот розташовані вище, а деякі – нижче, ніж частоти коливань незалежних мас.

Дебай спробував модифікувати модель Ейнштейна з метою описати більш точно поведінку теплоємності. Він подумки замінив набір ідентичних ейнштейновських осциляторів, не зв'язаних один з одним, тим же числом зв'язаних осциляторів. Одному з них він приписав частоту основного коливання усього твердого тіла в цілому. Іншим осциляторам він приписав частоти, кратні основний; почавши з найнижчої гармоніки, він наділив далі кожен осцилятор властивої йому частотою. Дебай обірвав цей процес на деякій найвищій частоті, що і з'явилася єдиним невизначеним параметром теорії. У результаті розрахунків виявилось, що теплоємність C_v пропорційна кубу температури: $C_v \sim T^3$. Ця наближена залежність відома як закон T^3 Дебая.

Закон Дебая добре передає хід теплоємності з температурою лише для тіл із простими кристалічними решітками, тобто для хімічних елементів і деяких простих з'єднань. Для тіла з більш складною структурою закон Дебая не застосовується [12].

3.3. Енергетична діаграма – приклад ідеальної знакової моделі

Раніше ми встановили, що спектр дозволених значень енергії електрона у вільному атомі складається з безлічі дискретних рівнів. У кристалі атоми вже не вільні, вони взаємодіють із другом. Ця обставина приводить до того, що спектр можливих значень енергії валентних електронів розпадається на ряд дозволених і заборонених зон (рис. 3.13). У межах дозволених зон енергія змінюється квазінеперервно.

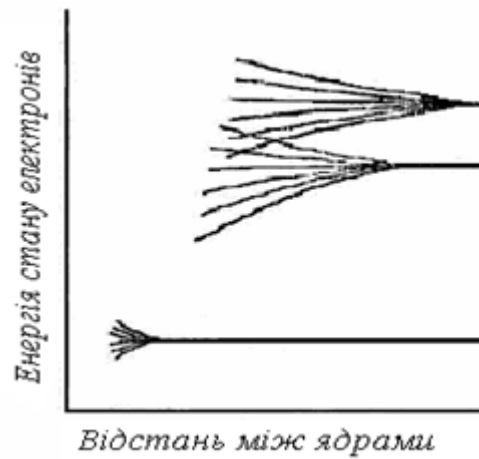


Рисунок 3.13 – Розщеплення енергетичних рівнів електронів у кристалі при зближенні атомів між собою[12, с. 215]

Значення енергії, що належать забороненим зонам, не можуть реалізуватися.

Походження енергетичних зон має наступну загальну причину. Припустимо, що ми маємо N ізольованих атомів, віддалених один від одного і тому не взаємодіючих між собою. У кожному з цих атомів енергія електронів може змінюватися лише стрибками і тому характеризується набором різких, дискретних рівнів енергії. У розглянутій системі не взаємодіючих атомів замість кожного атомного енергетичного рівня маємо N співпадаючих рівнів енергії. Уявимо собі тепер, що ми зближаємо атоми до утворення кристала (рис. 3.14).

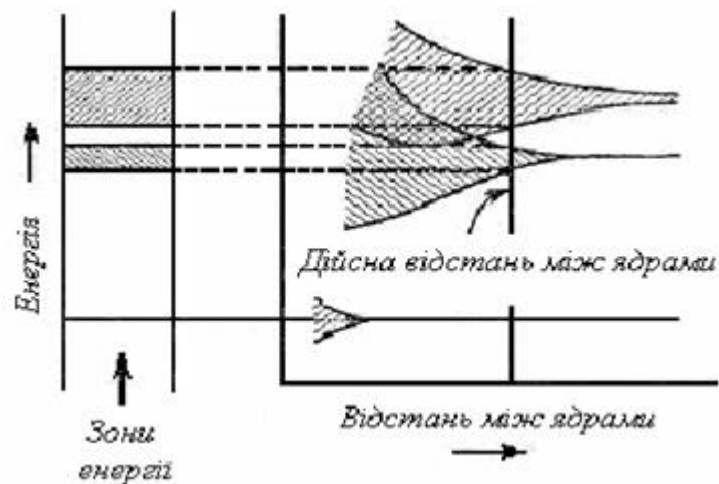


Рисунок 3.14 – Розщеплення енергетичних рівнів електронів у кристалі при зближенні атомів між собою[12, с. 215]

При цьому виникає взаємодія між атомами, і рівні енергії електронів змінюються. Виявляється, що в результаті такої взаємодії N рівнів енергії, які спочатку збігалися, стають різними. Ця сукупність тепер уже не співпадаючих N рівнів енергії і є дозволена зона енергій. Таким чином, енергетичні зони виникають у результаті розщеплення дискретних рівнів енергії електрона в атомах під впливом взаємодії атомів у кристалі [21].

Якщо в кристалі мається N атомів, у кожній зоні буде рівно N рівнів енергії. Ці рівні розташовані дуже близько один від одного. Тому в багатьох випадках можна вважати, що усередині кожної зони енергія електрона змінюється безупинно. Однак кількість цих рівнів усе-таки кінцева. Електрони прагнуть зайняти стан з найменшою дозволеною енергією, але принцип Паулі, що відбиває фізичні властивості електронів, заважає їм зробити це. Тому електронам не залишається нічого іншого, як зробити "найбільш розумний" у цих умовах крок: займати стан парами, починаючи зі стану найнижчої енергії, і послідовно заповнювати найближчі усе більш високі енергетичні стани, поки всі електрони не "прибудуються" у такий спосіб.

Простий приклад такого роду дає нам кристал літію. На рисунку 3.15 показані зони, що утворилися з перших трьох атомних рівнів кристала з N атомів. Рис.3.15, *a* – схема утворення зон з атомних рівнів при зближенні атомів. Вертикальна пунктирна пряма відповідає фактичній відстані між атомами в кристалі. Уявіть собі "голі" ядра літію, розташовані в тім же порядку, що й атоми в кристалічних ґратах цього металу, і "насіпайте" у ці ґрати електрони. Усього в кожній зоні мається $2N$ місць для електронів. Якщо кількість "насіпаних" електронів удвічі перевищує число ядер літію, то електрони займуть усі стани в нижчій

енергетичній зоні (рис.3.15, б). Ці стани виникли зі станів самої внутрішньої електронної оболонки ізолюваного атома літію. Нижча енергетична зона дуже вузька, і наступна зона по шкалі енергії знаходиться багато вище; зони розділені широкою забороненою зоною. Стану другий, більш високої зони виникли зі станів другої оболонки ізолюваного атома літію (цей стан займає третій електрон атома літію).

Якщо тепер у нас ще залишилося стільки ж електронів, скільки і ядер, то, коли ми "досипаємо" ці електрони в кристал, вони змушені будуть зайняти стану в другій енергетичній зоні. Оскільки в цій зоні, як і в першій, число станів дорівнює числу ядер, те усі вони могли бути заповнені лише удвічі великим числом електронів. Але оскільки ми розташовуємо лише половиною цієї кількості, половина станів залишиться вільною, зате в кожному із зайнятих станів залишиться вільною, зате в кожному із зайнятих станів

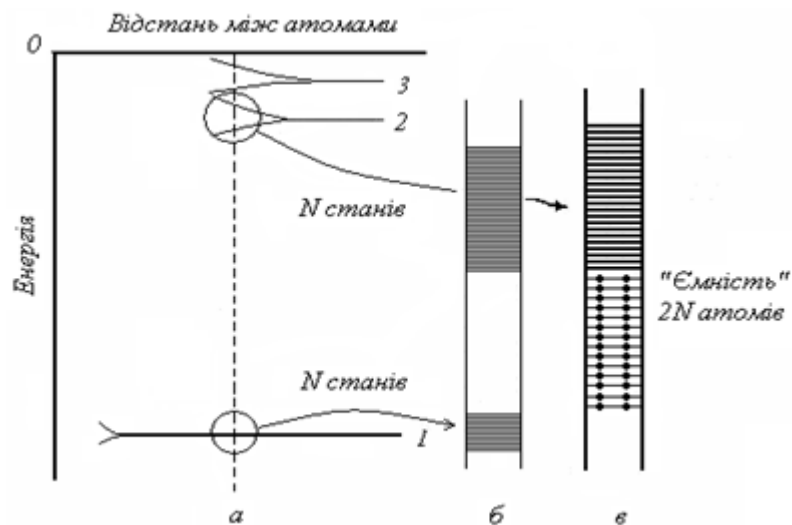


Рис. 3.15 Зони, що утворилися з перших трьох атомних рівнів кристала з N атомів [10, с. 232]

буде знаходитися по два електрона. Зайняті стани будуть відповідати нижчим енергетичним рівням зони, і ми одержимо, таким чином, наполовину заповнену зону (рис.3.15, в).

Електрони, які повністю заповнюють першу (нижчу) зону, не можуть брати участь у процесі електропровідності. Але в ньому можуть брати участь всі електрони, що знаходяться в більш високій наполовину заповненій зоні. І дійсно, кристал літію – це гарний електронний провідник (див. нижче), і його поведження таке ж, як якби в ньому мався один вільний електрон у розрахунку на атом. Пари електронів, що заповнюють нижчу зону, складають електронні кістяки іонів літію, що утворюють кристал.

3.4. Аналогічна модель ефективної маси електрона

Квантова теорія твердого тіла показує, що в той час як поведження електронів, що знаходяться поблизу дна зони провідності, можна приблизно описати як рух негативний заряджених часток ідеального газу з позитивною масою, у загальному випадку відмінної від маси вільного електрона, то поведження електронів, що блукають по верхній частині зони (будь-якої, а не тільки валентної), докорінно відрізняється від поведження електронів на дні зони. Ця корінна відмінність полягає в тому, що електрони, що блукають у верхній частині зони прискорюються електричним полем у напрямку, зворотному напрямку прискорення електронів, що блукають у нижній частині зони. Намагаючись інтерпретувати це положення чисте логічно, за допомогою представлень класичної фізики, ми повинні були б приписати цим аномальним електронам від'ємну масу. У сучасній електронній теорії кристалів такого парадоксального положення не виникає тому що негативний знак приписується не дійсній масі електрона а його ефективній масі, що, за змістом свого визначення може відрізнитися від дійсної маси як по величині, так і за знаком. Уведення поняття ефективної маси носія струму дає можливість зв'язувати його рух у

кристалі як вільний рух зарядженої частки, не враховуючи в рівнянні руху періодичне поле кристала.

Для наочного пояснення прийому, використаного в даному випадку теорією, розглянемо рух у поле ваги матеріального тіла, поміщеного в ідеальну, нев'язку рідину (рис.3.16). Спрощуючи картину виникаючого при цьому руху

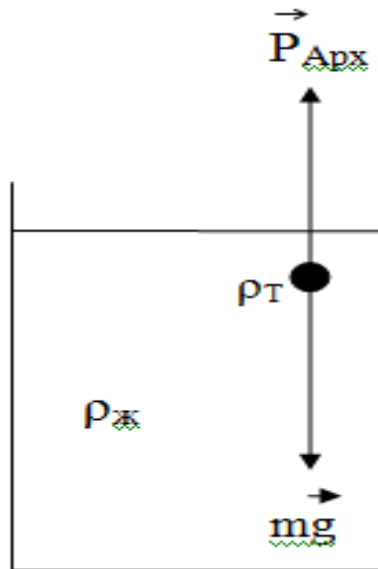


Рисунок 3.16 – До пояснення аналогічної моделі ефективної маси електрона

рідини, ми можемо записати рівняння руху тіла маси m_0 у вигляді:

$$m_0 \frac{d^2 s}{dt^2} = m_0 g - V \rho_{\text{ж}} g \quad (3.5)$$

З метою спрощення цього рівняння, ми можемо виключити з нього силу Архімеда, прийнявши, що ефективна маса тіла m – має значення, відмінне від m_0 . Справді, вихідний вираз можна переписати у вигляді:

$$m_0 \frac{d^2 s}{dt^2} = m_0 g - \frac{m_0}{\rho_T} \rho_{\text{ж}} g = m_0 g \left(1 - \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_T} \right) \quad (3.6)$$

$$\frac{m_0}{1 - \frac{\rho_{ж}}{\rho_T}} \cdot \frac{d^2 s}{dt^2} = m_0 g \quad (3.7)$$

і представити рівняння руху тіла в рідині в найпростішій формі, що не враховує явно силу Архімеда:

$$m \frac{d^2 s}{dt^2} = m_0 g \quad (3.8)$$

де

$$m = \frac{m_0}{1 - \frac{\rho_{ж}}{\rho_T}} \quad (3.9)$$

З останнього виразу видно, що введена в такий спосіб ефективна маса m може відрізнятися від дійсної маси не тільки по величині, але і за знаком. Дійсно, при $\rho_{ж} > \rho_T$ ефективна маса тіла буде від'ємною. Фізичний зміст цього результату ясний: унаслідок того, що піднімальна сила Архімеда, що враховується ефективною масою m , перевищує в цьому випадку силу ваги, напрямком прискорення тіла протилежно напрямку єдиної сили, що фігурує в спрощеному рівнянні, – сили ваги.

При зіставленні руху тіла в рідині з рухом електронів у твердому тілі слід думати, що роль сили Архімеда в кристалі грає внутрішнє електричне поле атомів, дія якого на носії струму може значно перевищувати дію зовнішнього поля, прикладеного до провідника. Спливанню тіла в рідині при $\rho_{ж} > \rho_T$, коли напрямки прискорення

тіла і сили ваги протилежні один одному, у кристалі відповідає аномальне поведження електронів верхньої частини зони, яким зовнішнє електричне поле надає прискорення убік, протилежну напрямку дії електричної сили. Тобто електрон поблизу максимуму енергії прискорюється по полю як позитивно заряджена частка з зарядом $e_p = -e_n$ і позитивною масою $m_p = -m_n$. Така частка, що має назву квантово-механічної дірки чи просто дірки, дозволяє описувати рух електрона поблизу стелі дозволеної зони енергії. Тоді дірка, як і електрон у дна дозволеної зони, у відношенні своїх динамічних властивостей поводить ся "нормально" – вони прискорюються в напрямку діючої сили.

Слід, звичайно, мати на увазі, що розглянутий приклад є лише наочною ілюстрацією методу опису руху, при використанні якого ефективна маса тіла може приймати від'ємне значення, і не можна шляхом подальшого аналізу цієї моделі робити які-небудь фізичні висновки про поведження електронів у кристалі [23].

3.5 Моделі взаємодії газ-тверде тіло

3.5.1 Узагальнена модель взаємодії

У цій частині будуть розглянуті моделі, що лежать в основі опису процесів адсорбції – десорбції і переносу енергії й імпульсу молекул у системі газ – тверде тіло.

При зіткненні молекули газу з поверхнею твердого тіла відбуваються процеси, які можна представити у виді схеми, зображеної на рис. 3.17. Тут і далі ми будемо користатися терміном "молекула", припускаючи при цьому всі частки, що існують у газовій фазі, у тому числі й атоми.

1. Молекула здійснює пружне розсіювання і повертається в газову фазу. Як і при пружному розсіюванні електронів, цей процес може привести до ефектів дифракції.

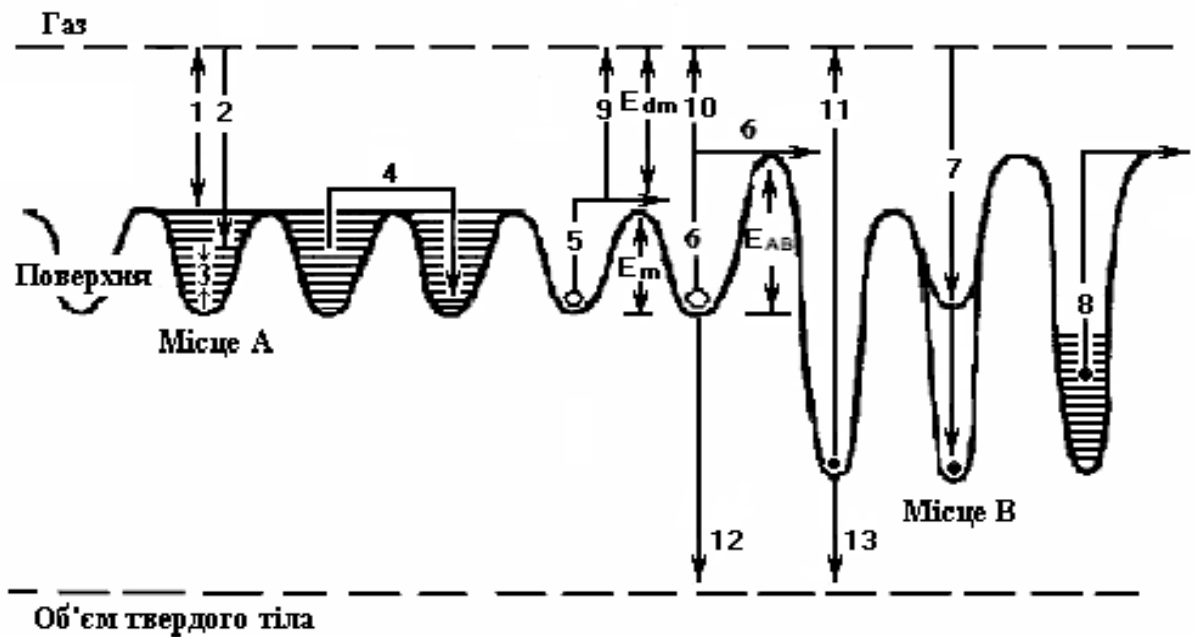


Рисунок 3.17 – Схема процесів взаємодії часток газу з твердим тілом[18, с. 25]

2. Молекула передає твердому тілу частину своєї кінетичної енергії і виявляється утриманою центром слабкої адсорбції. Це стан (А) відповідає найдрібнішим потенційним ямам і називається фізичною адсорбцією. При цьому відбувається процес обміну енергією між твердим тілом і молекулою, яка вдаряється об нього, і цей процес називають акомодациєю.

3. Молекула спочатку утримується твердим тілом у стані А, зв'язок між молекулою і поверхнею коливально порушена, але при подальшому обміні енергією з твердим тілом молекула може виявитися на нижньому рівні потенційної ями.

4. Молекула може потрапити на нижній рівень потенційної ями А не при первинному зіткненні з поверхнею, як у випадку 3, а перестрибнувши на сусідній центр і втративши при цьому енергію збудження.

5. Молекула, що знаходиться на нижньому рівні потенційної ями А, може переміститися до сусіднього центра А, одержавши від кристалічних ґрат теплову енергію, достатню для подолання енергетичного бар'єра E_m .

6. Якщо на поверхні мається другий стан В з більш високою енергією зв'язку, що відповідає хемосорбції, то молекула сусіднього центра А може переміститися в стан В, одержавши енергію активації E_{AB} . У цьому випадку стан А є рухливим попередником стану В.

7. Стану А и В можуть розташовуватися практично в одній і тій же точці поверхні і молекула, потрапляючи в стан А з газової фази, може перейти прямо в стан В без переміщень по поверхні. У цьому випадку стан А називають нерухомим попередником стану В.

8. При утворенні міцних хемосорбційних зв'язків молекул адсорбата з поверхнею звільняється велика кількість енергії, що, як і для описаної вище стадії 4, не поглинається цілком тим центром У, на який відбулася первісна хемосорбція. Тоді молекула буде дифундувати з одного стану В інше доти, поки не передасть кристалічній решітці достатню кількість енергії, щоб затриматися на визначеному центрі.

9. Молекула може десорбуватися. У даному випадку має місце десорбція в ході дифузії (чи міграції). При цьому молекулі потрібно енергія активації E_{dm}

10. Десорбція зі стану А с енергією активації E_d .

11. Десорбція зі стану В с енергією активації E_d .

12. Переміщення молекули зі стану А в обсяг твердого тіла з утворенням тривимірного з'єднання з адсорбентом.

13. Те ж зі стану В.

Теоретичного опису всіх перерахованих стадій на даний момент немає. Однак маютья досить розвиті моделі первинного зіткнення молекули газу з поверхнею. Деякі з них будуть розглянуті нижче.[18]

3.5.2 Континуальна і решіткова моделі взаємодії

Найбільш простою є модель, заснована на уявленні про те, що потенціал взаємодії газ-поверхня є "плоским", тобто атом газу поводитья

так, начебто поверхня твердого тіла являє собою плоску поверхню континуума. Атом твердого тіла вважається "розмазаним" по кубу зі стороною a і обсягом a^3 (атомний обсяг вихідних ґрат). Отримані виходячи з цієї моделі закони взаємодії газ – поверхня підтверджується експериментально в багатьох випадках неметалічних і металевих поверхонь.

Наступним кроком у порівнянні з континуальною моделлю є решіткова теорія, відповідно до якої реальний кристал замінюється "моделлю ґрат", а взаємодія атомів кристала описується деяким законом міжатомної взаємодії в ґратах. Решіткова теорія спирається на дуже спрощені моделі решіток і міжатомних сил, тому що загальні моделі з довільною взаємодією не піддаються дослідженню. При цьому покладається, що елементи, викинуті з моделі, виявляються несуттєвими для розуміння фізичних процесів. Крім того, модель повинна мати мінімальне число параметрів.[18,17]

Найбільш проста решіткова модель заснована на наступних допущеннях:

- а) решітка вважаються простою кубічною;
- б) міжатомні сили настільки швидко падають з відстанню, що можна враховувати лише найближчих сусідів;
- в) гармонійне наближення; воно означає, що потенціал взаємодії сусідніх атомів решітки можна розкласти в ряд біля положення рівноваги $r^{(0)}$ і обмежитися квадратичним членом

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2^{(0)}) = V_0 + \frac{1}{2}k(\Delta x)^2 \quad (3.10)$$

де k – пружна постійна, Δx – зсув атома (1) від положення рівноваги $r^{(0)}$ у напрямку осі x (рис. 3.18).

У цьому випадку сила межатомного взаємодії підкоряється закону Гука:

$$F(\vec{r}_1 - \vec{r}_2^{(0)}) = k\Delta x \quad (3.11)$$

Це наближення застосовується, коли зсуви малі. Така ситуація має місце в багатьох експериментах. Середня міжатомна відстань зазвичай $\sim a$ (0,1 - 0,15) нм. Наприклад, для вольфраму при кімнатній температурі середньоквадратичний зсув менше 0,01 нм (тобто наближення працює). Однак у деяких випадках це наближення не може бути застосоване, наприклад, при високій температурі (біля температури плавлення).

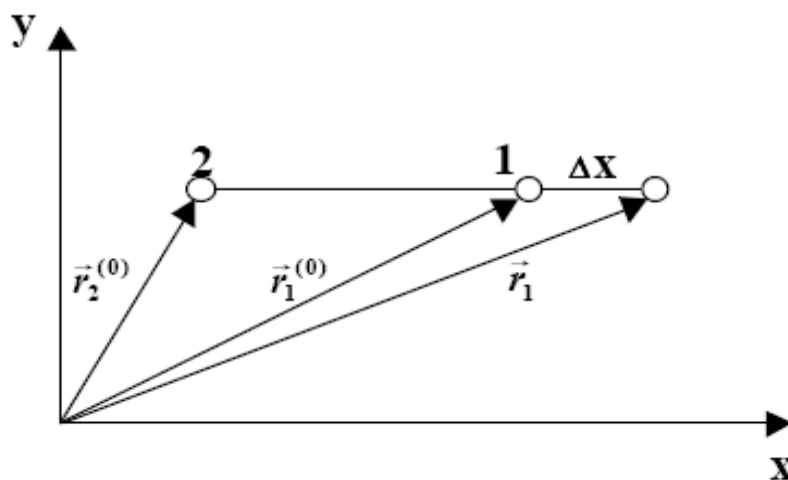


Рисунок 3.18. – Проста решіткова модель [18, с. 60]

Незважаючи на ряд допущень, решіткові моделі відносно складні, а перехід до більш реальних моделей досить важкий. Тому починалися спроби створення математично більш простих моделей. Зокрема, Баулі в 1914 р. першим почав спробу створити модель твердої поверхні. Він представив її у виді системи не взаємодіючих твердих сфер маси m_s , що спочатку знаходяться в стані спокою, що бомбардуються газовими молекулами (твердими сферами маси m_g).

Модель твердих кубів (чи узагальнена теорія твердих сфер), розвита на основі ідей Баулі, включає наступні допущення:

а) частка газу і поверхневий атом поведуться як тверді пружні сфери;

б) потенціал взаємодії між часткою газу і поверхнею однакою у площині поверхні;

в) поверхневі атоми являють собою незалежні частки, оточені прямокутними потенційними ямами, частка газу взаємодіє з поверхневим атомом при влученні в потенційну;

При цих допущеннях поверхневі атоми можна представити як куби, одна грань яких рівнобіжна поверхні (рис.3.19). Куби рухаються в напрямку,

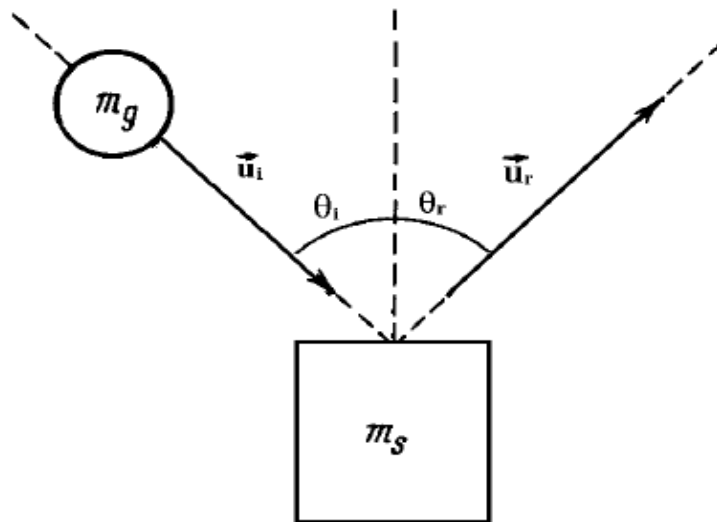


Рисунок 3.19 – Модель твердих кубів[18, с.55]

перпендикулярному поверхні. Будь-яка частка газу взаємодіє тільки з одним з цих кубів. Завдяки простоті цієї системи можна зробити ще одне допущення, що дає перевага перед решітковою моделлю.[18]

г) атомам поверхні можна приписати залежне від температури розподіл по швидкостях, наприклад, одномірний розподіл Максвела, що знімає обмеження температури решітки абсолютним нулем.

Ця модель так само має багато обмежень, однак вона досить проста і дає задовільну згоду з експериментом.

Відповідно до моделі твердих кубів взаємодія між газом і твердим тілом відбувається миттєво, у дійсності ж час зіткнення кінцеве. Таке "м'яке" зіткнення вводиться в модель твердих кубів. У цій моделі, що

одержала назву модель м'яких кубів, приймається, що поверхневий атом зв'язаний з фіксованими ґратами однією пружиною (рис.3.20). Таке допущення, що є другою головною відмінністю від моделі твердих кубів, дозволяє ввести силову постійну зв'язку ґрат з поверхневим атомом (аналогічно моделі ланцюжка лінійних осциляторів, де силову постійну, як відзначалося, може відігравати важливу роль при описі взаємодії).

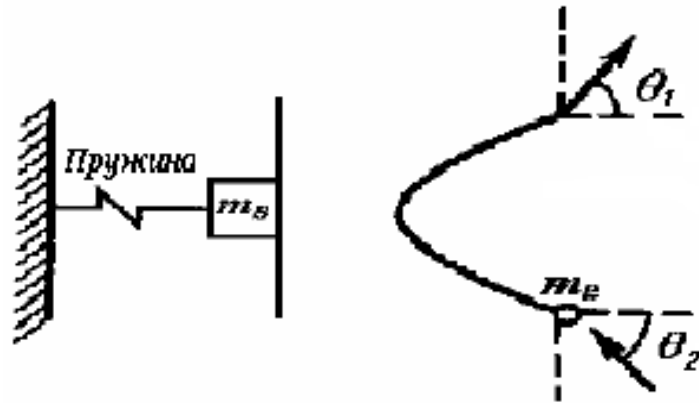


Рисунок 3.20 – Модель м'яких кубів[18, с.57]

РОЗДІЛ 4. ПЕРШОЧЕРГОВІ МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ

-Молекулярна механіка, Молекулярна динаміка (силове поле, класична механіка, емпіричні потенційні функції) 100.000 - 1.000.000 атомів. $\sim N^2$

-Напівемпіричні методи (квантова механіка, наближене рішення рівняння Шредінгера, розрахунок інтегралів на основі емпіричних даних) 1.000 - 10.000 атомів, $\sim N^3$.

-ab initio (неемпіричні) методи (квантова механіка, «точне» рішення рівняння Шредінгера, точний розрахунок інтегралів, можливість систематичного поліпшення (уточнення) розрахункових даних) 100 - 500 атомів, $\sim N^4$, де N - кількість базисних функцій, пропорційна кількості атомів.

4.1. Обґрунтування і застосування молекулярно-динамічного методу

Метод молекулярної динаміки застосовуємо, якщо довжина хвилі Де-Бройля атома (або частки) багато менше, ніж міжатомна відстань. Також класична молекулярна динаміка не може бути застосована для моделювання систем, що складаються з легких атомів, таких як гелій або водень. Крім того, при низьких температурах квантові ефекти стають визначальними і для розгляду таких систем необхідно використовувати квантово-хімічні методи. Необхідно, щоб часи на яких розглядається поведінка системи, були більше, ніж час релаксації досліджуваних фізичних величин. Можливість класичного опису руху таких квантово-механічних об'єктів як молекули є наслідком того факту, що енергія трансляційного руху молекул в макроскопічному обсязі практично не квантується. Це є наслідком рішення стаціонарного рівняння Шредінгера для хвильової функції Ψ частки зі значеннями енергії W в нескінченно глибокій потенційній ямі при поступальному русі

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar}W\Psi = 0 \quad (4.1)$$

$$\Delta W_n = W_{n+1} - W_n = \frac{\hbar^2}{8ml^2}(2n + 1) \approx \frac{\hbar^2}{4ml^2}n \quad (4.2)$$

Якщо взяти масу $m \approx 10\text{-}25\text{кг}$ (маса молекули), розмір потенційної ями $l \approx 10\text{ см}$ (молекули газу або рідини в посудині), отримаємо відстані між сусідніми енергетичними рівнями залежно від їх номера n : $\Delta W \approx 10\text{-}20nn\text{ еВ}$. Настільки густо розташовані енергетичні рівні будуть практично сприйматися як суцільний спектр енергії. Так що хоча квантування енергії в принципі буде мати місце, але на характері руху молекул позначатися не буде.

Навіть якщо молекула знаходиться всередині пори розміром $l \approx 10\text{-}9\text{м}$, відстань між сусідніми енергетичними рівнями буде $\Delta W \approx 10\text{-}4nn\text{ еВ}$, тобто все ще істотно менше, ніж середня енергія теплового руху при кімнатній температурі $\sim 0.05\text{ еВ}$.

Крім наближеною застосовності класичних законів для опису руху необхідно ще згадати вплив накопичення помилок при чисельному рішенні диференціальних рівнянь руху частинок на великому інтервалі часу. З теоретичної точки зору тут, на перший погляд, виникає непереборна трудність, яка полягає в тому, що помилка чисельного рішення еквівалентна зміні початкових умов рішення диференціальних рівнянь в невеликих межах або, іншими словами, перекидання системи на іншу фазову траєкторію. В даному випадку проблема вирішується тим, що перекидання відбувається між різними мікростанами системи, що відносяться до одного і того ж макростану.[24]

4.2. Теорія функціональної щільності

По - перше, нам потрібно зменшити, наскільки це можливо, число ступенів свободи системи. Наше найголовніше наближення робить саме це. Це називається наближенням Борна-Оппенгеймера.

Функціонал - це функція функції. У DFT функціонал - це електронна щільність, яка є функцією простору і часу. Електронна щільність використовується в DFT як фундаментальна властивість на відміну від теорії Хартрі-Фока, яка має справу безпосередньо з хвильовою функцією багатьох тіл. Використання щільності електронів значно прискорює розрахунок. У той час як електронна хвильова функція багатьох тіл є функцією $3N$ змінних (координат всіх N атомів в системі), щільність електронів є функцією тільки x, y, z -тільки три змінні. Звичайно, просто швидко виконувати будь-які старі обчислення недостатньо - ми також повинні бути впевнені, що можемо витягти з них щось значуще. Це були Гогенбург і Кон, які сформулювали теорему, яка говорить нам, що щільність електронів дуже корисна. Теорема Хоенбург-Кона стверджує, що щільність будь-якої системи визначає всі властивості основного стану системи. У цьому випадку повна енергія основного стану багатоелектронної системи є функціоналом щільності. Отже, якщо ми знаємо функціонал електронної щільності, ми знаємо повну енергію нашої системи.[25]

Зосередившись на електронній щільності, можна отримати ефективне рівняння Шредінгера одноелектронного типу.

Тепер ми можемо записати повну енергію нашої системи, в якій всі функціонали від щільності заряду. Ці умови:

- іон-електронна потенційна енергія
- іон-іонна потенційна енергія
- електрон-електронна енергія
- кінетична енергія

-обмінно-кореляційна енергія

Два члена, які складно обчислити тут, - це кінетична енергія і обмінно-кореляційна енергія.

Розташували ці методи моделювання для об'єктів у фізиці твердого тіла, за спаданням часу моделювання системи, а також за розмірами моделюючого об'єкта, отримуємо таку послідовність:

- 1.Методи молекулярної динаміки, що використовують напівемпіричний потенціал.
- 2.Методи Ab initio, що використовують наближень.
- 3.Методи Ab initio, які не використовують наближення.

ВИСНОВКИ

У представленій роботі демонструється значимість методу моделювання у фізиці.

1. Показано, що поряд з експериментом моделювання є основним методом пізнання в сучасній науці. Викладені основні відомості з теорії моделювання. Проведена оригінальна класифікація моделей по декількох ознаках.

2. Докладно розглянуті і проаналізовані найбільш вдалі і розповсюджені моделі атомів, молекул і твердих тіл. Зазначені їхні переваги, недоліки й області застосування.

3. Вперше систематизовано і зібрані воедино широкий клас моделей, необмежених якою-небудь вузькою областю фізики. Вказується на той факт, що в літературі приділяється недостатньо уваги формуванню правильного розуміння модельних представлень. Показано який тип моделювання слід використовувати при спробі змоделювати тверде тіло з особливими бажаними властивостями

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Горстко А.Б. Познакомьтесь с математическим моделированием. – М.: Знание, 1991. – 160 с.
2. Советов Б.Я., Яковлев С.А. Моделирование систем: Учебник для вузов по спец. «Автоматизированные системы управления». – М.: Высш. шк., 1985. – 340 с.
3. Геронимус Ю.В. Игра, модель, экономика. – М.: Знание, 1989. – 180 с.
4. Звонарев С.В. Основы математического моделирования: учебное пособие / С.В. Звонарев. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 112 с
5. Введение в математическое моделирование : уч. пособие / под ред. П.В. Трусова.— Москва : Университетская книга, Логос, 2007.— 440 с.
6. Советов, Б. Я. Моделирование систем : учеб. для вузов / Б.Я. Советов, С.А. Яковлев.— Москва : Высш. шк., 2001.— 343 с.
7. Лебедев А.Н. Моделирование в научно-технических исследованиях. – М.: Радио и связь, 1989. – 223 с.
8. Бирюков Б.В., Гастев Ю.А., Геллер Е.С. Моделирование аналогичное // БСЭ. - 3-е изд. - М., 1988. - Т.15. – 2944 с.
9. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учеб. пособие для студентов вузов. – М.: Высшая школа, 1987. – 400 с.
10. Холден А. Что такое ФТТ: Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 272 с.
11. Соловьёв Ю.И. История химии. – М.: Просвещение, 1984. – 335 с.
12. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.3. – М.: Наука, 1979. – 305 с.
13. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1976. – 712 с
14. Гейзенберг В. Философские проблемы атомной физики: Пер.с нем. – М.; Изд. ин. лит., 1953. – 192 с.
15. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. – М.: Изд. Моск. ун-та, 1980. – 272 с.

16. Матвеев А.Н. Атомная физика: Учеб. пособие для студентов вузов. – М.: Высшая школа, 1989. – 439 с.
17. Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности: Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – 522 с.
18. Борисов С. Ф. Межфазная граница газ–твердое тело: структура, модели, методы исследования. Учебное пособие. – Екатеринбург, УГУ, 2001.
19. Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решётки. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
20. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. – 376 с.
21. Калашников С.Г. Электричество: Учебное пособие. – М.: Наука, 1985. – 576 с.
22. Горбачёв В.В., Спицына Л.Г. Физика полупроводников и металлов. – М.: Металлургия, 1982. – 336 с.
23. Полупроводники в науке и технике. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1957. – 472 с.
24. Валуев А.А., Норман Г.Э., Подлипчук В.Ю. // в сб.: Математическое моделирование. Физико-химические свойства веществ, под ред. А.А.Самарского, Н.Н.Калиткина, М.: Наука, 1989. – 40 с.
25. Теория функционала электронной плотности для атомов и простых молекул : монография / А.Г. Шкловский, А.В. Береговой. - Белгород : ИД «Белгород» НИУ «БелГУ», 2014. - 188 с.